

Quantitative Rasterkraftmikroskopie von Kautschuksystemen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von
Dina Gabriel
geboren in Köln

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Duisburg-Essen

2016

*Eine Reise von tausend Meilen
beginnt mit einem einzigen Schritt*

Laotse

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2013 bis September 2016 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gutmann am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 21.12.2016

Gutachter:	Prof. Dr. J. S. Gutmann
	Prof. Dr. C. Mayer
Vorsitzender:	Prof. Dr. T. Schrader

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Zielsetzung.....	8
3	Kautschuksysteme	9
3.1	Kautschuk	9
3.1.1	Aufbau.....	9
3.1.2	Elastisches Verhalten	11
3.1.3	Viskoelastisches Verhalten	12
3.1.4	Plastisches Verhalten	13
3.1.5	Kautschukindustrie und Reifentechnologie.....	13
3.2	Ruß.....	16
3.3	Bound Rubber	19
4	Verfahren zur Materialcharakterisierung.....	22
4.1	Rasterkraftmikroskopie.....	22
4.1.1	Einführung	22
4.1.2	Funktionsweise.....	23
4.1.3	Messmodi der Rasterkraftmikroskopie.....	24
4.1.4	Kontaktmodelle	30
4.1.5	Quantitative Rasterkraftmikroskopie (AMFM-AFM)	33
4.2	Nanoindentation	39
4.3	Ultraschallspektroskopie	41
4.4	Dynamisch-mechanische Analyse.....	44
4.5	Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip	46
5	Kalibration der quantitativen Rasterkraftmikroskopie	49
5.1	Einführung.....	49
5.2	Materialien	49
5.3	Untersuchungsmethoden	50
5.3.1	Quantitative Rasterkraftmikroskopie	50
5.3.2	Nanoindentation.....	51
5.3.3	Ultraschallspektroskopie.....	51

5.3.4	Dynamisch-mechanische Analyse	51
5.4	Ergebnisse und Diskussion.....	52
5.4.1	Quantitative Rasterkraftmikroskopie	52
5.4.2	Nanoindentation.....	54
5.4.3	Ultraschallspektroskopie.....	55
5.4.4	Dynamisch-mechanische Analyse	58
5.5	Zusammenfassung.....	62
6	Anwendung der quantitativen Rasterkraftmikroskopie	63
6.1	Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von Kautschuksystemen	63
6.1.1	Einführung	63
6.1.2	Compoundsysteme	63
6.1.3	Untersuchungsmethoden	64
6.1.4	Ergebnisse und Diskussion	67
6.1.5	Zusammenfassung.....	76
6.2	Morphologie und Eigenschaften des Bound Rubbers.....	77
6.2.1	Einführung	77
6.2.2	Compoundsysteme	78
6.2.3	Untersuchungsmethoden	79
6.2.4	Ergebnisse und Diskussion	82
6.2.5	Zusammenfassung.....	90
6.3	Einfluss des Rußtyps	91
6.3.1	Einführung	91
6.3.2	Compoundsysteme	92
6.3.3	Untersuchungsmethoden	93
6.3.4	Ergebnisse und Diskussion	94
6.3.5	Zusammenfassung.....	101
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	102
8	Conclusion.....	105
	Literaturverzeichnis.....	107
	Abkürzungsverzeichnis.....	114

Publikationen	116
Lebenslauf.....	117
Erklärung.....	118
Danksagung	119

1 Einleitung

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt basiert die Erforschung der morphologischen und mechanischen Eigenschaften von Elastomeren zum großen Teil auf bewährten empirischen Methoden.

In der Oberflächenanalytik werden zur Charakterisierung von Kautschuksystemen Verfahren wie die Lichtmikroskopie (LIM), die Rasterelektronen- (REM) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) genutzt. Diese stoßen jedoch aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens, des geringen Kontrastes oder des relativ hohen Präparationsaufwandes häufig an ihre Grenzen [1].

Zur Untersuchung des mechanischen Materialverhaltens haben sich u. a. Methoden wie die quasi-statischen Härteprüfverfahren nach Vickers, Knopp oder Brinell, die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) und die Rheologie etabliert [2, 3]. Der zugängliche Frequenzbereich reicht bei konventioneller Anwendung höchstens in den kHz-Bereich. Um hochfrequente mechanische Eigenschaften zu untersuchen, muss die Ultraschallspektroskopie oder das Masterkurvenverfahren genutzt werden. Mit diesen Techniken können allenfalls flächendeckende Materialinformationen gewonnen werden. Dabei sind die Verträglichkeit sowie die Materialeigenschaften auf Wechselwirkungen begründet, die auf molekularer Ebene stattfinden. Diese sind mit den genannten konventionellen Untersuchungsmethoden nicht erreichbar.

Mit der Rasterkraftmikroskopie steht ein Messverfahren zur Verfügung, welches die Bestimmung hochaufgelöster Morphologien und lokale Materialeigenschaften bis in den Nanometermaßstab erlaubt [4]. Sie nutzt zur Detektion die zwischen Messsonde und Probenoberfläche wirkenden intermolekularen Wechselwirkungskräfte, die auf Elastizitäts-, Viskositäts- und Adhäsionsunterschiede sowie Van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen sind. Komplex ist bisher die Auswertung und Interpretation der dynamischen-mechanischen Messungen, aufgrund der Überlagerung des elastischen und adhäsiven Materialverhaltens.

Durch die entwickelte amplituden- und frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie [5] wird es möglich die Eigenschaften einzelner Compoundbestandteile in komplexen Systemen zu differenzieren und quantifizieren, um eine Basis für die Entwicklung und Optimierung von Hochleistungskautschuken zu schaffen. Dafür bietet der jährlich wachsende Bedarf an Technischen Elastomer-Erzeugnissen (TEE) und der global stabile Umsatz der Kautschukindustrie mit PKW- und LKW-Reifen einen großen Anreiz, da im Zusammenspiel von Kautschuken, Füllstoffen und Vernetzungschemikalien das Geheimnis neuer Entwicklungen steckt.

2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung der bildgebenden Rasterkraftmikroskopie in Bezug auf die lokale Quantifizierung und Zuordnung von Materialeigenschaften im Nanometermaßstab [6]. Eine neue Messtechnik bietet hierfür die Ermittlung des Energieverlustes und der Elastizität über frequenzabhängige Messungen. Für die Bestimmung der Elastizität soll die Integration einer Kalibrationsfunktion gewährleistet werden, die sowohl den Modulbereich der Polymere als auch den der Füllstoffe, das bedeutet Größenordnungen von MPa bis GPa, abdeckt. Für die Erarbeitung dieser Kalibration wird das elastische Verhalten verschiedener Materialien durch anerkannte quantitative Prüfverfahren bestimmt.

Da bei dynamisch-mechanischen Messungen die viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren sowohl durch die Temperatur als auch durch die angelegte Frequenz beeinflusst werden, sollen die Ergebnisse über das Temperatur-Frequenz-Superpositionsprinzip in Verbindung gebracht werden. Hierfür wird die Etablierung eines reproduzierbaren Verfahrens zur Bildanalyse und Auswertung der Messdaten von Elastizitätsmodul und Verlustfaktor benötigt.

Neue Informationen über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen können durch die Wahl von repräsentativen Kautschuk- und Rußtypen gewonnen werden. Der Bound Rubber als Kautschukphase, die direkt an die Füllstoffoberfläche bindet, besitzt dabei einen entscheidenden Einfluss auf das gesamte System. Mechanische Kenngrößen sind bisher nur aus Bulkmessungen bekannt und benötigen die Spezifikation der einzelnen Bestandteile.

3 Kautschuksysteme

3.1 Kautschuk

3.1.1 Aufbau

Nach DIN 53501 gilt Kautschuk als makromolekulares unvernetztes Polymer natürlichen oder synthetischen Ursprungs, dessen Glasübergangstemperatur (Tabelle 3.1) in der Regel unter 0 °C liegt. Er dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Elastomeren und besitzt meist sehr hohe Molekulargewichte. Die Makromoleküle des Kautschuks sind in ihren Einzelsegmenten frei beweglich und liegen im kräftefreien Zustand in Form von Knäueln vor [7].

Struktur	T _g [°C]	T _s [°C]
1,4-cis-Polyisopren	-73	+23
1,4-trans-Polyisopren	-60	+65
1,4-cis-Polybutadien	-107	+2
1,4-trans-Polybutadien	-106	+148
syndiotaktisches 1,2-Polybutadien	-28	+156
isotaktisches 1,2-Polybutadien	-15	+126
ataktisches 1,2-Polybutadien	0,5	amorph

Tabelle 3.1: Einfluss der Elastomerisomerie auf die Glasübergangstemperatur T_g und die Schmelztemperatur T_s [2]

Durch irreversible Vulkanisation, die auf die von Charles Goodyear 1839 [8] entwickelte Reaktion zurückgeht, kann das Polymer zu einem weitmaschigen Elastomer vernetzt werden. Dabei werden die Ketten des Kautschuks meist durch Schwefelbrücken zu einem elastischen Netzwerk verbunden. Die chemischen Querverbindungen haben nur geringe Auswirkung auf die Flexibilität der Molekülsegmente und die Glasübergangstemperatur, verhindern aber die Umwandlung des Elastomers. Ebenso wie synthetischer Kautschuk kann Naturkautschuk bei höheren Temperaturen und dem Einfluss deformierender Kräfte formgebend verarbeitet werden, jedoch zeichnen sich im Allgemeinen modifizierte Polymere durch deutlich verbesserte physikalische Eigenschaften sowie eine höhere Lebensdauer aus.

Naturkautschuk (engl. Natural Rubber, NR) besteht aus dem Monomer Isopren, 2-Methyl-1,3-butadien, [9] und wird überwiegend aus dem Saft des Kautschukbaums „*Hevea brasiliensis*“ gewonnen. Durch die stark homogene Struktur kann die Verbindung zum Terpen 1,4-cis-Polyisopren mit nahezu hundertprozentigem cis-Anteil polymerisiert werden. Zu den entsprechend des Anwendungsbereichs maßgeschneiderten Synthesekautschuken, die heute in vielfältiger Weise den Naturkautschuk ergänzen oder ersetzen, zählen der Butadien- und der Styrol-Butadien-Kautschuk [10].

Abhängig vom Reaktionsmechanismus kann die Polymerisation von Butadien über eine 1,4-, 1,2- oder 3,4-Addition erfolgen. Dabei kann das 1,4-Isomer in cis- oder trans-Form vorliegen. Das 1,2-Isomer hat ein asymmetrisches C-Atom, es kann in der Kette syndiotaktisch, isotaktisch oder ataktisch angeordnet und in Schwanz-Kopf-, Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Anordnung gebunden sein. Die viskoelastischen Eigenschaften von Butadien-Kautschuk (engl. Butadiene Rubber, BR) resultieren aus dem Verhältnis der unterschiedlichen Strukturen und deren Sequenzen. 1,4-cis-Polybutadien (Abbildung 3.1) ist wegen der niedrigen Glasübergangstemperatur, dem niedrigen Schmelzbereich und der geringen Tendenz zur Kristallisation ein idealer Kautschuk. Stereoregulär aufgebautes 1,4-trans-Polybutadien sowie isotaktisches und syndiotaktisches 1,2-Polybutadiene sind kristalline Thermoplaste. Syndiotaktisches 1,2-Polybutadien wird in der Kunststoffindustrie zur Herstellung von Folien sowie zur Polymermodifizierung verwendet. Darüber hinaus werden Polybutadien-Typen mit einer Kristallinität zwischen 15 % und 30 % zur Herstellung von Gummiwerkstoffen genutzt.

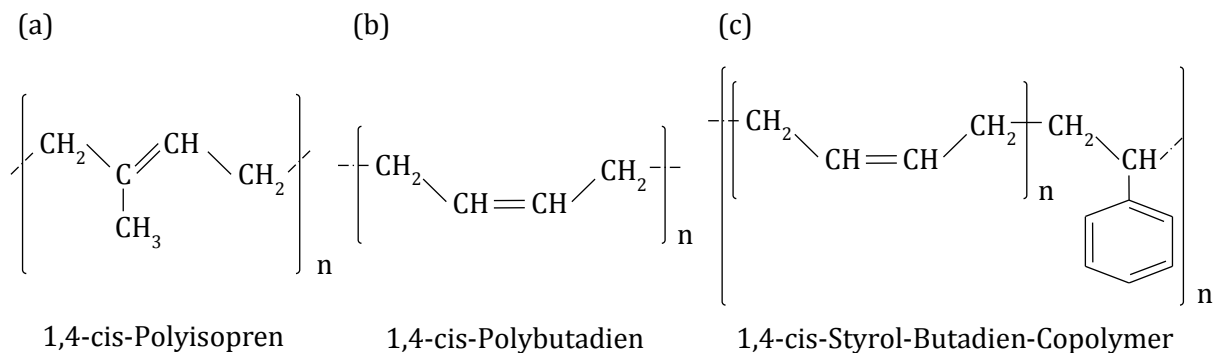


Abbildung 3.1: Chemische Struktur des 1,4-cis-Polyisoprens (a), 1,4-cis-Polybutadiens (b) und des 1,4-cis-Styrol-Butadien-Copolymer (c) [9]

Styrol-Butadien-Kautschuk (engl. Styrene Butadiene Rubber, SBR) wird industriell durch Emulsionspolymerisation oder Lösungspolymerisation hergestellt. Die Mikrostruktur des erhaltenen Kautschuks wird stark von der Reaktionstemperatur beeinflusst. Tiefe Temperaturen sind für die kautschuktechnologischen Eigenschaften im Allgemeinen günstiger. Bei höheren Temperaturen ist der Anteil der 1,4-cis-Struktur größer. Emulsions-SBR findet hauptsächlich Anwendung bei der Produktion von Laufflächen für Kraftfahrzeugreifen oder technischen Gummiartikeln, wie Transportbändern, Dichtungen oder Profilen. Lösungs-SBR dient zur Herstellung von Vulkanisaten und als Verarbeitungshilfe für Emulsions-SBR, da dieser die Spritzleistung verbessert. Blockcopolymere aus Styrol und Butadien werden u.a. im Klebstoffsektor eingesetzt.

Die charakteristischen Eigenschaften der Kautschuke sind zudem stark von der Makrostruktur abhängig. Diese ist das Resultat aus Kettenlänge, Molmassenverteilung, Verzweigungsgrad und Wahl des Katalysators. Kautschuke mit enger Molmassenverteilung und geringem Verzweigungsgrad neigen bei Lagerung zum Fließen. Dagegen lassen sich Kautschuke mit breiter Molmassenverteilung gut verarbeiten. Die Standfestigkeit kann durch Langkettenverzweigungen erhöht werden. Weniger verzweigte Polymere wie der Naturkautschuk besitzen eine niedrigere Glasübergangstemperatur im Vergleich zum stärker vernetzten Natrium-Butadien-Kautschuk. Des Weiteren nehmen funktionelle Gruppen Einfluss

auf die Merkmale des Kautschuks. Oft setzen polare Gruppen die Beweglichkeit herab, sorgen jedoch, wie eine große Anzahl von Nitrilgruppen, für eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur vom glasartigen in den hochelastischen Zustand [9].

3.1.2 Elastisches Verhalten

Das mechanische Verhalten eines Werkstoffs wird als elastisch bezeichnet, solange ein reversibler Zusammenhang zwischen Spannungs- und Deformationszustand besteht. Die bei Dehnung eines Körpers zu leistende mechanische Arbeit wird in Form potentieller Energie gespeichert.

Der statische Elastizitätsmodul E eines Materials lässt sich in der Regel aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm ablesen, in welchem die relative Längenänderung der mechanischen Spannung σ gegenüber gestellt ist. Die Kennlinien hängen für Kunststoffe in hohem Maße von der Zusammensetzung des Materials, der Temperatur, der Prüfgeschwindigkeit, der Prüfzeit sowie der Prüfkörperform und der Prüfkörpergröße ab. Mittels der Kennlinie lässt sich E als Steigung im linearen Bereich, dem Gültigkeitsbereich des Hooke'schen Gesetzes (Gleichung 3.1), für kleine ε ablesen [11].

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3.1)$$

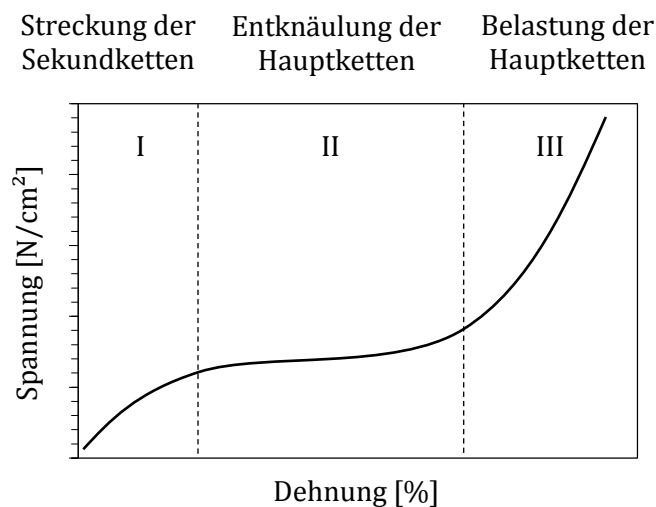


Abbildung 3.2: S-förmige Spannungs-Dehnungs-Kurve eines gummielastischen Polymers,
 Bereich I: Widerstand der Sekundärbindungen des langkettigen Moleküls gegen das Entwirren,
 Bereich II: Trennung der Sekundärbindungen, geringer Widerstand gegen weitere Dehnung,
 Bereich III: Zug wirkt direkt auf Hauptbindungen, Kette wird bis zum Bruch gestreckt [12]

Bei Elastomeren ergibt sich allerdings nur in kleinen Teilbereichen ein lineares Verhalten (Abbildung 3.2). Dies ist auf das Kriechverhalten von Elastomeren zurückzuführen, welches mit der Zeit fortschreitende und zum Teil irreversible Dehnung bei gleichbleibender Spannungsbelastung hervorruft [11]. Der Kriechvorgang kann vereinfacht durch das Lösen von

zwischenmolekularen Kräften erklärt werden. Die Makromoleküle des Polymers gleiten so aneinander ab, sodass die elastische Wirkung nachlässt. Da die Dehnung teilweise elastisch und teilweise plastisch-viskos ist, kann somit das viskoelastische Verhalten von Elastomeren begründet werden.

3.1.3 Viskoelastisches Verhalten

Kautschuke besitzen ein ausgeprägtes thermo-mechanisches Verhalten und kommen in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen physischen Zuständen vor (Abbildung 3.3). Durch Temperaturerhöhung wandelt sich das glasartig erstarrte Polymer über einen viskoelastischen Zustand in eine rein viskose Form um.

Bei tiefen Temperaturen ist die Bewegung der Molekülsegmente glasartig eingefroren. Die Molekülketten besitzen eine amorphe Struktur. In diesem energieelastischen Zustand ist der Kautschuk fest und spröde und nur zu geringer Verformung fähig. Der Temperaturbereich, bei dem sich die Umwandlung des Kautschuks zwischen glasähnlichem und hochelastischem Zustand vollzieht, wird als Glasübergangstemperatur bezeichnet. In diesem Bereich ist die Temperaturabhängigkeit des Kautschuks besonders ausgeprägt. Der Speichermodul liegt mehrere Zehnerpotenzen unterhalb des Moduls im hochelastischen Zustand. Der Verlustmodul durchläuft ein Maximum. Die Glasübergangstemperatur ist von der Aufheiz- und Abkühlrate sowie bei dynamischer Messung von der Frequenz abhängig. Sie liegt bei kristallisierbaren Kautschuken deutlich unterhalb der Kristallisationstemperatur. Beim Kristallisationsprozess sinkt das spezifische Volumen gleichmäßig.

Der hochelastische Zustand liegt im Bereich der Raumtemperatur vor. Durch die Flexibilität einzelner Molekülglieder ist dieser entropieelastische Zustand mit einem niedrigen Speicher- und Verlustmodul gekennzeichnet. Er tritt bei weitmaschiger Vernetzung von Polymeren oberhalb der Glasübergangstemperatur auf und reicht bis zur Zersetzungstemperatur. Nach Verformung kann der Kautschuk mit geringer Entropieabnahme die ursprüngliche Form zurückerhalten. Je nach Typ des gummielastischen Werkstoffs liegen die maximale hyperelastische Verformung durch Dehnung zwischen 100 % und 1000 % sowie der Modul bei 10^{-1} MPa bis 10^2 MPa. Da der entropieelastische Zustand eine breite Temperaturspanne umfasst, erfolgt die Verwendung der Kautschuke überwiegend mit hochelastischen Eigenschaften [13].

Durch Erhöhung der Temperatur steigt die Beweglichkeit der Molekülsegmente, wobei die gegenseitigen Wechselwirkungen der Polymerketten geschwächt werden. Es kommt zur plastischen Verformungen. Die hochelastische Form des Kautschuks erfährt dabei eine Umwandlung in den viskosen Zustand.

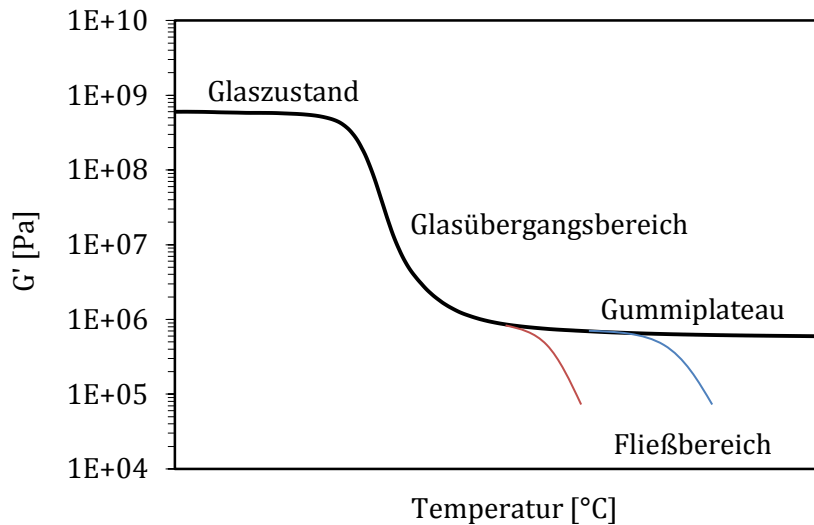


Abbildung 3.3: Schubmodul G' eines vernetzten Polymers in Abhängigkeit der Temperatur. Im Hochtemperaturbereich findet kein Fließprozess statt, der Modul nimmt einen konstanten Wert an. Im Vergleich, die Verhaltensweisen eines niedermolekularen (rot) sowie eines hochmolekularen Elastomers (blau) [14].

3.1.4 Plastisches Verhalten

Ähnlich wie das viskoelastische Verhalten charakterisiert auch das plastische Verhalten eine Kombination reversibler und irreversibler Prozesse [11]. Im Unterschied zum viskoelastischen Verhalten treten diese jedoch nicht gleichzeitig auf, sondern sie sind durch eine Fließgrenze voneinander getrennt. Unterhalb dieser Fließgrenze ist das Materialverhalten elastisch, oberhalb finden plastische irreversible Fließprozesse statt. Unter uniaxialer Beanspruchung wird nach Überwindung der Streckspannung, welches das lokale Maximum der Spannungs-Dehnungs-Kurve darstellt, plastische Deformation beobachtet. Üblicherweise liegt die Dehnung zwischen 5 % und 25 %. Bei vielen amorphen und teilkristallinen Polymeren steht das Auftreten der Streckspannung mit einer lokalen Querschnittsverringerung am Prüfkörper in Zusammenhang, die auch als Einschnürung bezeichnet wird. In der Einschnürzone können irreversible Verformungen von mehreren hundert Prozent auftreten. Während der plastischen Deformation findet im gesamten Prüfkörper eine Orientierung der Makromoleküle und eine damit verbundene Änderung der Eigenschaften statt. Durch die molekulare Orientierung werden elastische Rückstellkräfte hervorgerufen, die der plastischen Deformation entgegenwirken. Diese Kräfte verursachen Verfestigungsprozesse, die bei weiterer Steigerung der Beanspruchung zum Bruch durch Überlastung der Polymerketten führen.

3.1.5 Kautschukindustrie und Reifentechnologie

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts steckte die Kautschukindustrie in den Kinderschuhen. 99,7 % des produzierten Kautschuks stammte aus den brasilianischen Regenwäldern. Kautschuk war ein Agrarprodukt mit unglaublicher Preisentwicklung. Zwischen 1890 und 1922 schwankte der Pfundpreis an der New Yorker Börse zwischen 14 Cent und 3,06 Dollar. Im gleichen Zeitraum

expandierte der südostasiatische Plantagenanbau. Durch die zusätzlichen Plantagen außerhalb Brasiliens konnte der Kautschukbedarf größtenteils gedeckt werden. Der weltweite Verbrauch stieg in diesem Jahr auf 400.000 Tonnen, sodass die Börsennotierungen auf einen Tiefststand fielen. Während des ersten und zweiten Weltkriegs wurde der Zugang zu natürlichen Kautschuk-Quellen knapp, wodurch die Suche nach synthetischen Alternativen maßgeblich gefördert wurde. Seitdem ist aus dem einstigen Naturprodukt weltweit ein unverzichtbares Gut für Industrie und Technik entstanden.

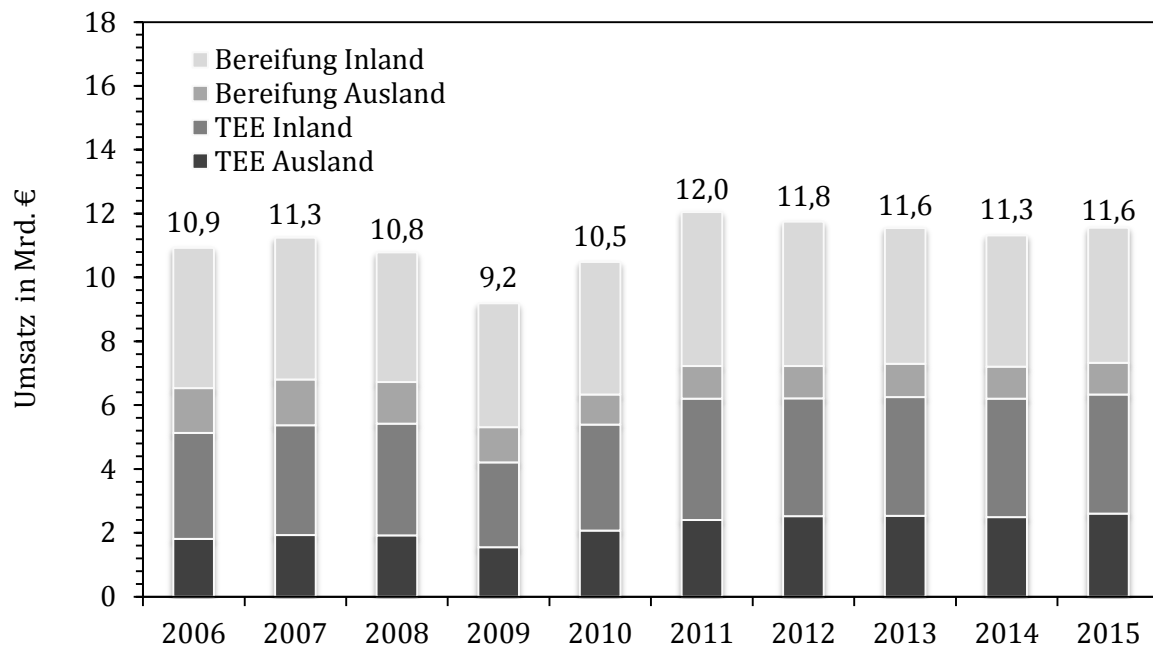


Abbildung 3.4: Statistik zum weltweiten Umsatz mit Profilreifen und Technischen Elastomer-Erzeugnissen im In- und Ausland [10]

Heute produziert die Kautschukindustrie [10, 15, 16] in erster Linie Vorleistungsgüter für die Automobilindustrie oder andere Straßenfahrzeughersteller (Abbildung 3.4). Dabei ist das Geschäft mit modernen Profilreifen besonders abhängig von internationalen Marktverschiebungen und konjunkturellen Entwicklungen der Automobilbranche. Weniger konjunkturanfällig ist dagegen der relativ kleine Bereich der Reifenproduktion für landwirtschaftliche Fahrzeuge. Die Abnehmer Technischer Elastomer-Erzeugnisse (TEE) sind in verschiedenen Branchen zu finden. Zwar werden auch aktuell gut 50 % des Umsatzes von TEE im Automobilbereich erzielt, dennoch entfallen darüber hinaus rund 30 % auf den Maschinenbau und die Elektrotechnik, den Bergbau und die Bauindustrie, ca. 15 % auf andere industrielle Kunden sowie rund 5 % auf den technischen Handel.

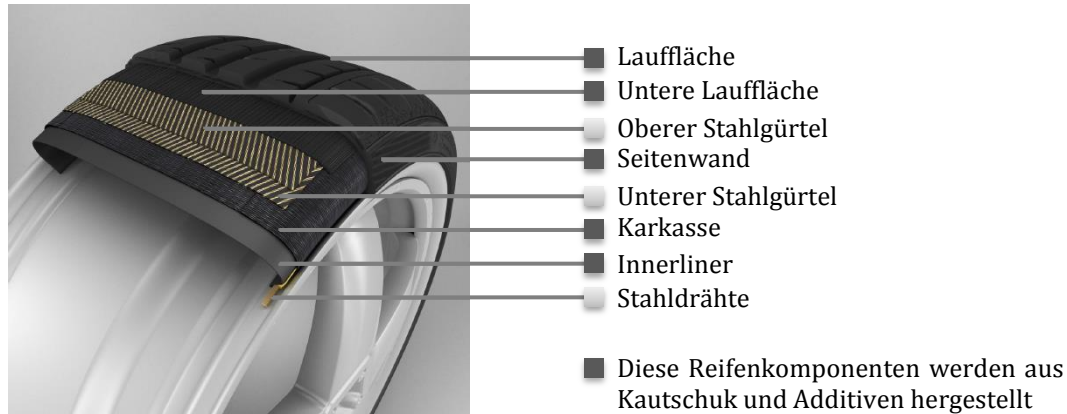


Abbildung 3.5: Schichtwerk eines Profilreifens [17]

Fünf der acht verschiedenen Schichten eines Profilreifens enthalten Kautschuk. Jede der fünf Kautschukschichten (Abbildung 3.5) übernimmt eine andere Funktion und besteht daher aus einer individuellen Mischung. Neben der Verbesserung der Haftungseigenschaften ist die Reduktion des Rollwiderstandes heute ein vorrangiges Entwicklungsziel. Die damit einhergehende Verringerung des Kraftstoffverbrauchs der Fahrzeuge sowie die Erhöhung der Laufruhe der Reifen sind wichtige ökologische und ökonomische Bestandteil des neuen Reifenlabels der Europäischen Union (Abbildung 3.6).

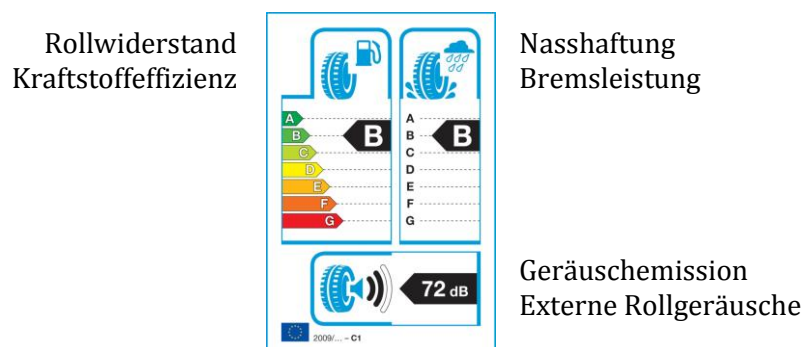


Abbildung 3.6: Seit 1. November 2012 müssen alle Neureifen für PKWs sowie leichte und schwere Nutzfahrzeuge mit dem EU-Reifenlabel versehen sein [18]

Für den Rollwiderstand ist in erster Linie der Hystereseverlust verantwortlich, der bei einer dynamischen Beanspruchung des Reifens entsteht. Dieser wiederum wird durch die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Füllstoff maßgeblich beeinflusst [19]. Eine Veränderung des Rollwiderstandes ist daher von verschiedenen Materialeigenschaften abhängig, deren Variation Auswirkung auf das Produktverhalten hat. Im Allgemeinen hat die Verringerung von Reibungskräften ein Herabsetzen der Nasshaftung zur Folge [8]. Aus diesem Grund müssen die Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und deren Einflussgrößen sowie die gewünschten Produktmerkmale immer im konzessiven Zusammenhang betrachtet werden (Abbildung 3.7).

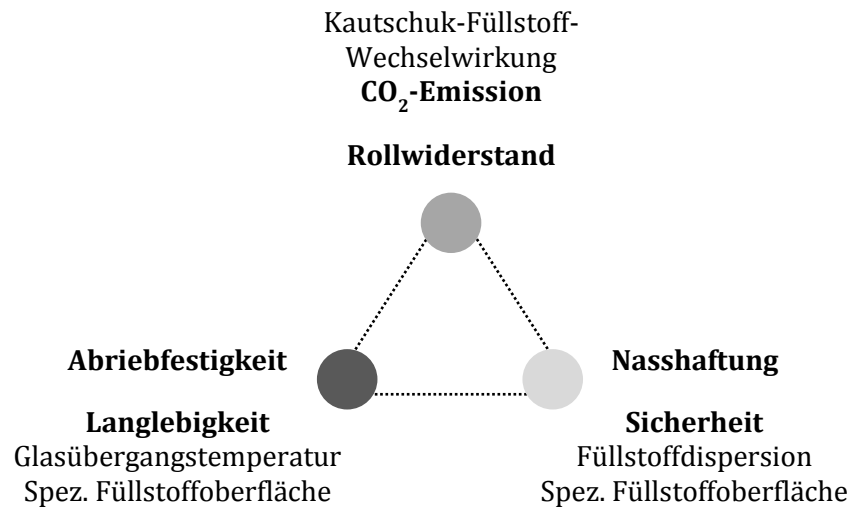


Abbildung 3.7: Zusammenhang von Produktmerkmalen und materialspezifischen Einflussgrößen in der Reifenproduktion [8, 17]

3.2 Ruß

Der Zusammenhang zwischen der verstärkenden Wirkung bestimmter Füllstoffe und den entstehenden Wechselwirkungskräften zwischen Partikeloberfläche und Polymerketten ist seit langem in der Kautschuktechnologie bekannt. Ähnliche Effekte können bei rheologischen Untersuchungen von unvernetzten Compounds beobachtet werden. Füllstoffe wie Ruß oder Silikat lassen sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung sowie der Auswirkung auf das Polymerverhalten in drei Kategorien klassifizieren. Die Differenzierung zwischen geringen, mäßigen oder starken Verstärkungseffekten (Abbildung 3.8) wird dabei maßgeblich von der Größe der Füllstoffpartikel beeinflusst [20].

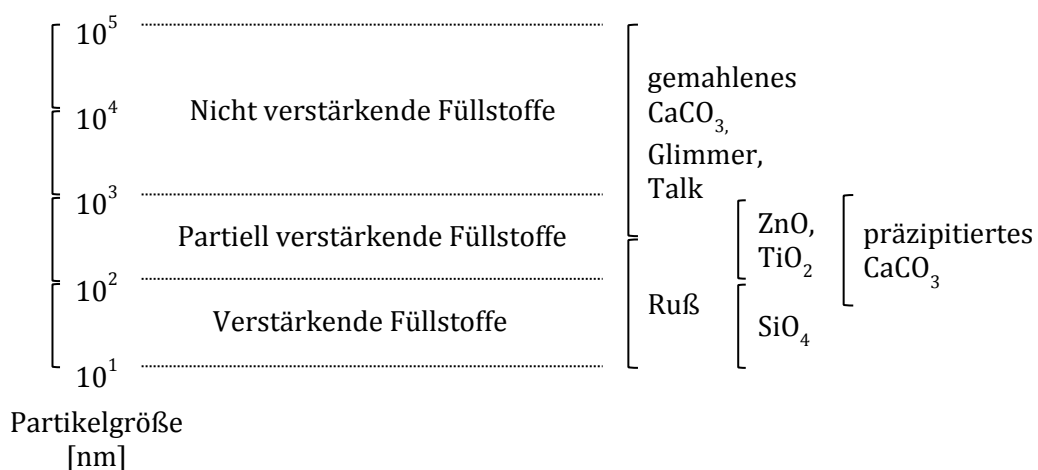


Abbildung 3.8: Klassifizierung von Füllstoffen entsprechend der Primärpartikelgröße [20]

Partikel mit einem Durchmesser größer als 10^3 nm besitzen nur geringen Einfluss auf die Molekülketten. Eine festigende Wirkung kann erst ab einer Partikelgröße kleiner 100 nm beobachtet werden. Hierbei wird die räumliche Struktur der Füllstoffe zum entscheidenden Faktor [21]. Ruß- (engl. Carbon Black, CB) und Silikat-Füllstoffe besitzen ein sehr großes Verstärkungsvermögen, welches durch den Partikeldurchmesser, den Aggregatdurchmesser, die Größe der spezifischen Oberfläche sowie der Oberflächenenergie gesteuert werden kann. Vor den Untersuchungen an rußgefüllten Kautschuksystemen werden die allgemeinen und strukturellen Eigenschaften betrachtet.

Chemisch gesehen ist Ruß eine nano-strukturierte, zum Teil hoch geordnete Zusammenlagerung von Kohlenstoffatomen und enthält Spuren von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff sowie Schwefel. Graphitähnliche Kristalle formieren sich zu vorwiegend sphärischen Primärpartikeln, die größtenteils eine poröse Oberfläche aufweisen [22, 23]. Sie stellen die kleinste im Elektronenmikroskop erkennbare Struktureinheit der Ruße dar. Abbildung 3.9 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Rußstrukturen sowie deren Größenordnungen im Vergleich zu den typischen Dimensionen der Polymere.

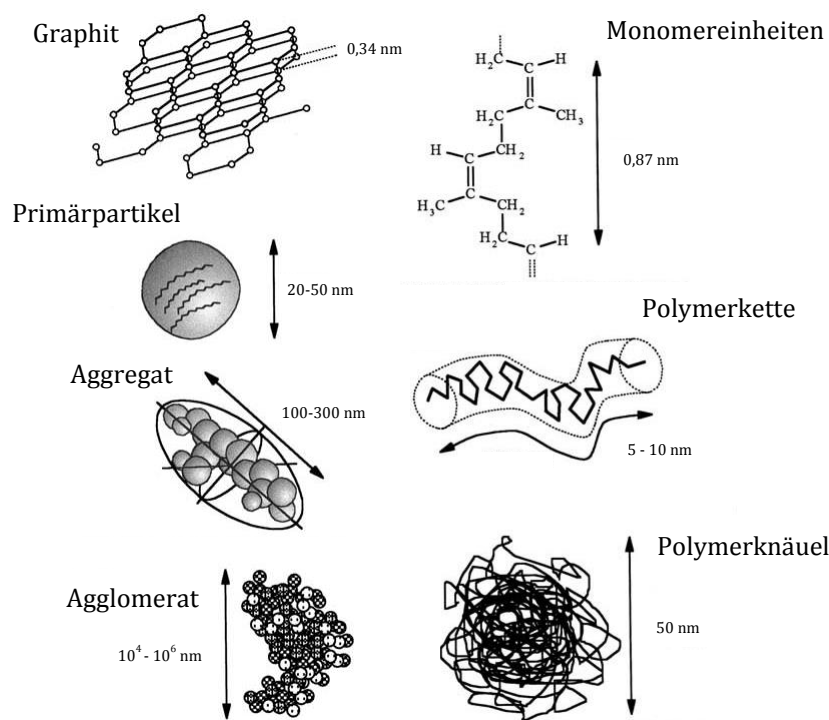


Abbildung 3.9: Dimensionen der Füllstoff- und Polymerstrukturen [20]

Die Primärteilchen liegen nicht einzeln vor, sondern organisieren sich zu kettenförmigen Zusammenschlüssen, den Aggregaten an. Diese sind so stabil, dass sie selbst unter Belastung, wie beispielsweise während des Einmischens in einen Kautschuk, nicht aufbrechen.

Im Gegensatz zu Aggregaten, in denen die einzelnen Füllstoffpartikel miteinander verbunden sind, finden sich die Agglomerate, die nächstgrößere Struktureinheit, allein durch die Wechselwirkung der Van-der-Waals-Kräfte zusammen. An dieser Stelle können niedrig-strukturierte Ruße zu dichten Gefügen agglomerieren. Spezifische Unterschiede der

Primärstruktur werden somit an die Sekundärstruktur weitergegeben. Ist die Füllstoffkonzentration ausreichend hoch, kann sich innerhalb des Polymers ein geschlossenes Netzwerk bilden.

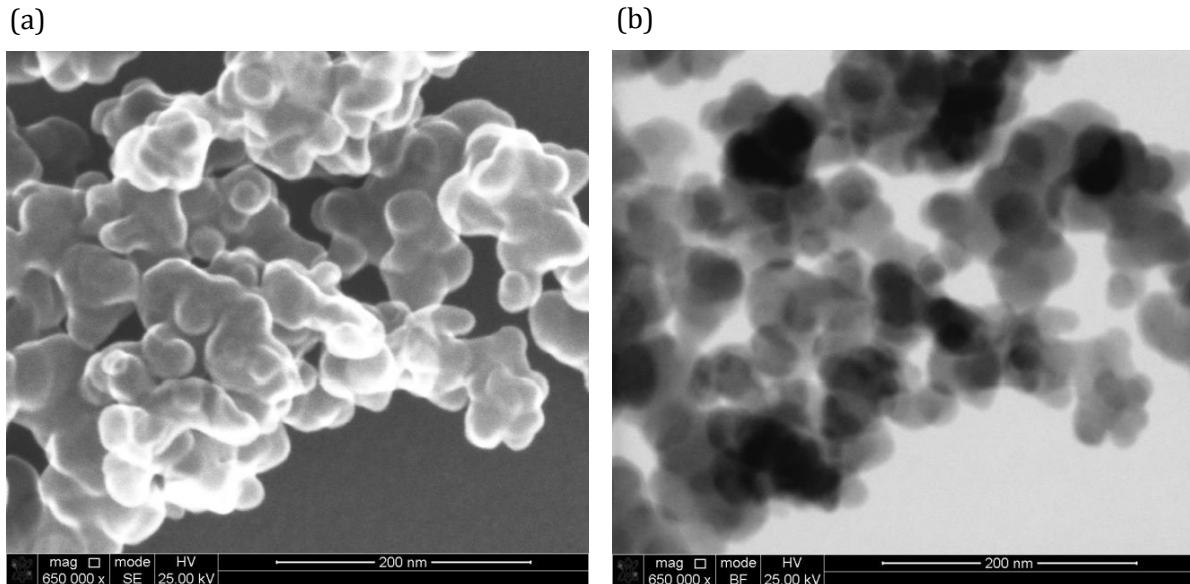


Abbildung 3.10: Aufnahmen eines Rußagglomerates des Typs N330 nach Dispersion, REM (a), TEM (b), Magellan 400 FEI

Die Abbildung 3.10 zeigt den Ausschnitt eines Rußagglomerates des Typs N330. Die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme stellt die räumliche Plastizität der Partikel durch die Freisetzung der Elektronen im oberflächennahen Bereich dar. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird die Elektronendichte der Teilchen und deren Überlagerung sichtbar.

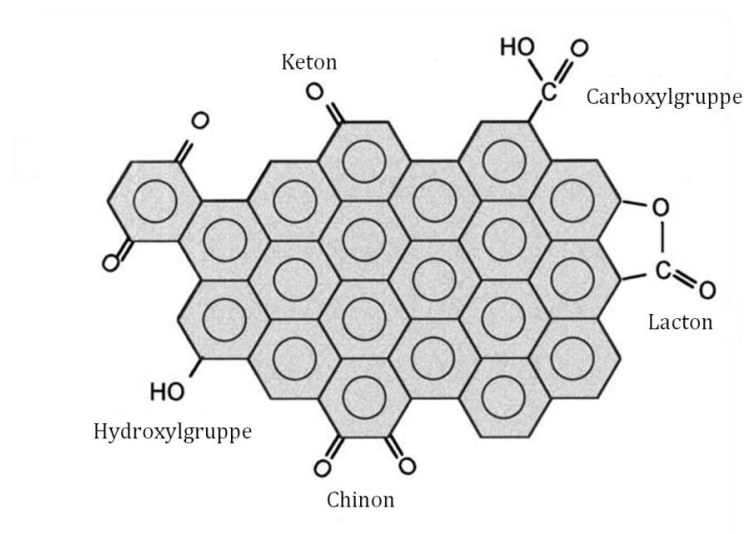


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der chemischen Rußoberfläche mit funktionellen Gruppen [20]

Ruß erhöht u. a. den Elastizitätsmodul, die Härte, die Zugfestigkeit, den Weiterreißwiderstand und vor allem die Abriebfestigkeit eines Vulkanisates [8]. Reifenkautschuke können durch Füllstoffanteile von 20 % bis 60 % verstärkt werden. Ist die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung energetisch günstiger als die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung, so wird der Füllstoff besser dispergiert und dabei eine größere Grenzfläche zwischen Kautschuk und Füllstoff ausgebildet. Die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Kautschuk werden durch die Oberflächenaktivität der Füllstoffe und durch den chemischen Aufbau der Kautschuke beeinflusst.

Die spezifische Oberfläche von Ruß weist neben Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen einen hohen Anteil polarer funktioneller Gruppen, wie Ketone, Laktone und Aldehyde auf (Abbildung 3.11) und ist ein Maß für die Porosität. Sie kann von Aggregaten durch die Gasadsorption von Stickstoff, Krypton oder Argon nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [24] bestimmt werden.

Rußtyp	Primärpartikeldurchmesser [nm]	Spezifische Oberfläche [m²/g]
N110	18	140,0
N220	21	118,0
N326	27	83,2
N330	30	80,0
N550	56	39,7
N660	67	39,4
N774	79	29,0
N990	285	7,9

Tabelle 3.2: Charakteristische Kenngrößen von Rußen [22, 25, 26, 27, 28]

International ist die Klassifizierung von Standardrußen nach der US-amerikanischen ASTM-Norm (American Society for Testing and Materials) üblich [25]. Die Bezeichnung N in der Kennung des Rußtyps steht hierbei für normal curing, die normale Vulkanisationsgeschwindigkeit des Kautschuks bei Verwendung des jeweiligen Rußes. Die nachfolgende Zahl kennzeichnet den Partikeldurchmesser sowie Eigenschaften, wie die spezifische Oberfläche (Tabelle 3.2). In der Regel sind die spezifische Oberfläche und die Oberflächenenergie von Füllstoffen umso größer, je kleiner der Partikeldurchmesser ist.

3.3 Bound Rubber

Viele Eigenschaften eines rußgefüllten Kautschuks beruhen nicht nur auf dem verwendeten Rußtyp oder der Polymermatrix, sondern im Wesentlichen auf den Wechselwirkungen zwischen beiden Compoundbestandteilen. Eine besonders wichtige Rolle spielt dabei der Bound Rubber. Der auch als Grenzgummi bezeichnete Kautschuk umfasst die Polymermoleküle, die direkt an die spezifische Oberfläche des Füllstoffs binden. Immer noch umstritten ist allerdings, ob die

starke Bindung der Moleküle mit den Kohlenstoffpartikeln, die bereits beim Mischen der beiden Komponenten entsteht, auf einen chemischen oder einen physikalischen Mechanismus zurückzuführen ist. Die Polymerketten des Bound Rubbers sind in einem Übergangsbereich, dem Transition Layer, durch Verschlaufungen mit Molekülen des ungebundenen Polymers verbunden.

Die an die Füllstoffpartikel angrenzende Bound Rubber-Schicht bildet ein Strömungsfeld um Aggregate oder Einzelteilchen (Abbildung 3.12). Im Bereich des beweglichen Bound Rubbers sind die Polymerketten in der Lage stark Bindungen an die innere Bound Rubber-Schicht auszubilden und dennoch große Verformungen durch das Flussfeld zu bewältigen. Darüber hinaus können sie über Verbindungsbrücken den Kontakt zu benachbarten Aggregaten oder einzelnen Partikeln herstellen. Die Lücken dieses Netzwerks füllt der ungebundene Kautschuk, der nicht mit den Füllstoffpartikeln in Wechselwirkung tritt. Aus einem unvulkanisierten Compound kann er leicht durch ein geeignetes Lösungsmittel extrahiert werden. Dabei gewährleisten die Bound Rubber-Brücken den Zusammenhalt des gequollenen Kautschuk-Füllstoff-Systems.

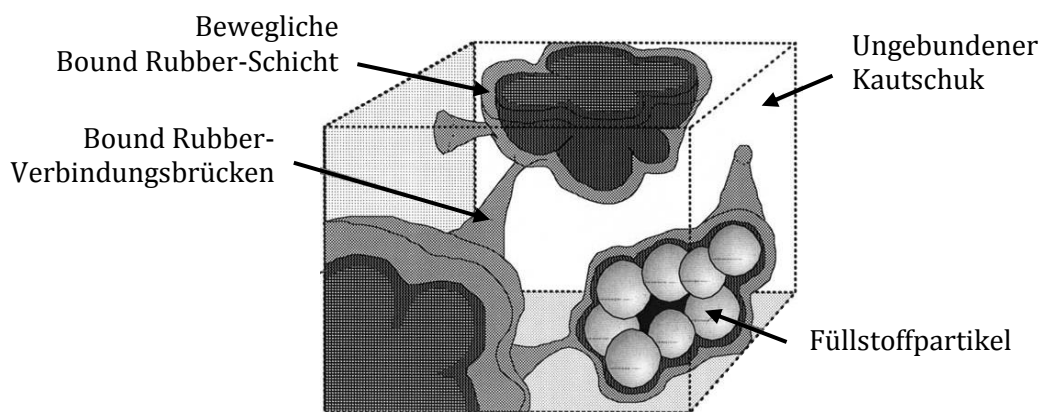


Abbildung 3.12: Morphologische Vorstellung rußgefüllter Kautschuksysteme [20]

Der Anteil des im Bound Rubber gebundenen Elastomers wird dabei stark vom Füllstofftyp und der Polymermatrix beeinflusst. Eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche oder eine Erhöhung des Füllstoffgehalts, führt zu einer Zunahme des Bound Rubber-Anteils im Compound. Da jedoch der Gehalt des Bound Rubbers verhältnismäßig weniger ansteigt als die aktive Oberfläche des Füllstoffs, nimmt die Schichtdicke des Bound Rubbers unter der Annahme der gleichmäßigen Verteilung der Polymermoleküle ab. Bekannt ist ebenfalls, dass unvulkanisierte Gemische Temperatur- und Lagerungsabhängigkeiten unterliegen [25], bei denen die Auswahl des Kautschuks eine wesentliche Rolle spielt.

Um den Bound Rubber-Gehalt eines Compoundsystems zu ermitteln, werden häufig etablierte Methoden, wie die Gewichtsbestimmung des Kautschuk-Füllstoff-Gels nach Lösemittelextraktion des ungebundenen Kautschuks [20, 29, 30] oder die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nach Kontrastierung des Kautschuk-Füllstoff-Netzwerkes mit Osmiumtetroxid [1] eingesetzt. Neben dem AFM [31] werden zahlreiche weitere Techniken, wie die Röntgen-

Kleinwinkelstreuung (engl. small angle X-ray scattering, SAXS) [32], die dielektrische Relaxationsspektroskopie (dielectric relaxation spectroscopy, DRS) [25] oder die online-Messung der elektrischen Leitfähigkeit (engl. online-measured electrical conductance, OMEC) [29] für die Charakterisierung der morphologischen Struktur und der Dispersion von Rußpartikeln in einer Matrix eingesetzt. Le et al. [33, 34] beschrieben außerdem die unterschiedliche Affinität zwischen verschiedenen Kautschukmolekülen und Ruß während des Mischungsprozesses. Die Analysenergebnisse weisen auf einen Austausch der Kautschukmoleküle an der Füllstoffoberfläche bis zum Erreichen eines Gleichgewichtszustands hin.

4 Verfahren zur Materialcharakterisierung

4.1 Rasterkraftmikroskopie

4.1.1 Einführung

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops 1982 (engl. Scanning Tunneling Microscope, STM) durch Binnig et al. bei der International Business Machines Corporation (IBM) in Zürich [35] wurden erstmals Darstellungen hochauflöser Oberflächenstrukturen möglich. Das Messprinzip basiert auf dem durch die Quantenmechanik beschriebenen Tunneleffekt, welcher die Anwendung des Mikroskops auf leitende Materialien beschränkt. Nach dem Erhalt des Nobelpreises für Physik (1986) stellen Binnig et al. [36] in Zusammenarbeit von IBM und der Stanford Universität das erste Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope, AFM, Abbildung 4.1) vor und ebneten somit auch den Weg für die Untersuchung von Polymeren und biologischen Systemen.

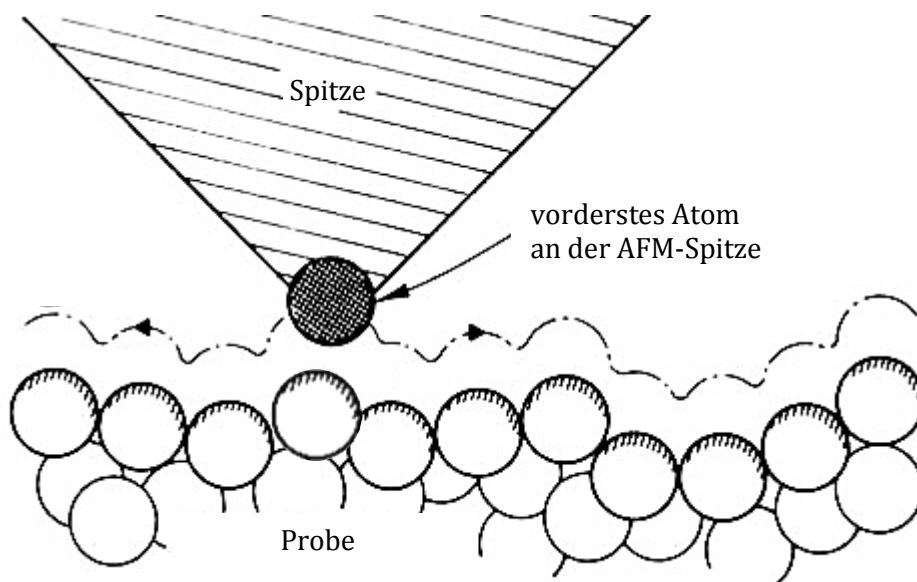


Abbildung 4.1: Beschreibung der prinzipiellen Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops (engl. atomic force microscope, AFM) [36]. Die AFM-Spitze folgt den Konturen der Probenoberfläche und hält die wirkenden repulsiven oder attraktiven Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probe auf einem konstanten Niveau (constant force mode).

In den folgenden Jahren gewannen weitere Techniken der Rastersondenmikroskopie (engl. Scanning Probe Microscopy, SPM), wie beispielsweise die Magnetkraftmikroskopie (engl. Magnetic Force Microscopy, MFM) [37] zur Charakterisierung von Ladungsverteilungen oder die akustische Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Acoustic Microscopy, AFAM) [38] zur Lokalisierung von oberflächennahe oder verborgenen Strukturen an Bedeutung. Sie beruhen alle auf dem Prinzip der Detektion auftretender Wechselwirkungskräfte zwischen der Probenoberfläche und der Messsonde, während des Abtastens eines vorgegebenen Feldes. Bei der Untersuchung steuert ein Regelkreis den Abstand zwischen Sonde und Probe. Das Signal des

Reglers gibt sowohl Auskunft über die Topographie als auch über die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche, je nach Art der genutzten Wechselwirkung.

4.1.2 Funktionsweise

Das in dieser Arbeit genutzte Rasterkraftmikroskop besteht im Wesentlichen aus dem Messkopf mit integriertem Detektionssystem und dem piezoelektrischen Schrittmotor, dem Scanner. Als Sonde dient eine an dem frei schwingenden Ende eines Federbalkens befestigte Spitze. Der Federbalken (Cantilever, Abbildung 4.3) wird als Kraftsensor mit hoher Empfindlichkeit genutzt und ist am anderen Ende über das Cantileversubstrat fest in den Messkopf eingespannt. Das Detektionssystem setzt sich aus einer Laserdiode, einem Spiegel und einem Quadrantenphotodetektor zusammen. Die zu untersuchende Probe wird auf dem Probenhalter des Scanners fixiert. Der Piezoscanner bewegt die Probe während der Messung in allen drei Raumrichtungen unterhalb der Spitze. Der Laserstrahl der Diode ist auf den Rücken des Cantilevers gerichtet, wird reflektiert und über den Spiegel auf die vier Segmente des Photodetektors gelenkt. Mit Hilfe des Lichtzeigerprinzips kann somit die horizontale Verbiegung als auch die Torsion des Federbalkens über die Verschiebung des Lasersignals registriert werden. Die parallele Detektion der abstandsabhängigen Wechselwirkungskräfte und der Cantileververbiegung ermöglichen somit die topographische Darstellung der Probenoberfläche.

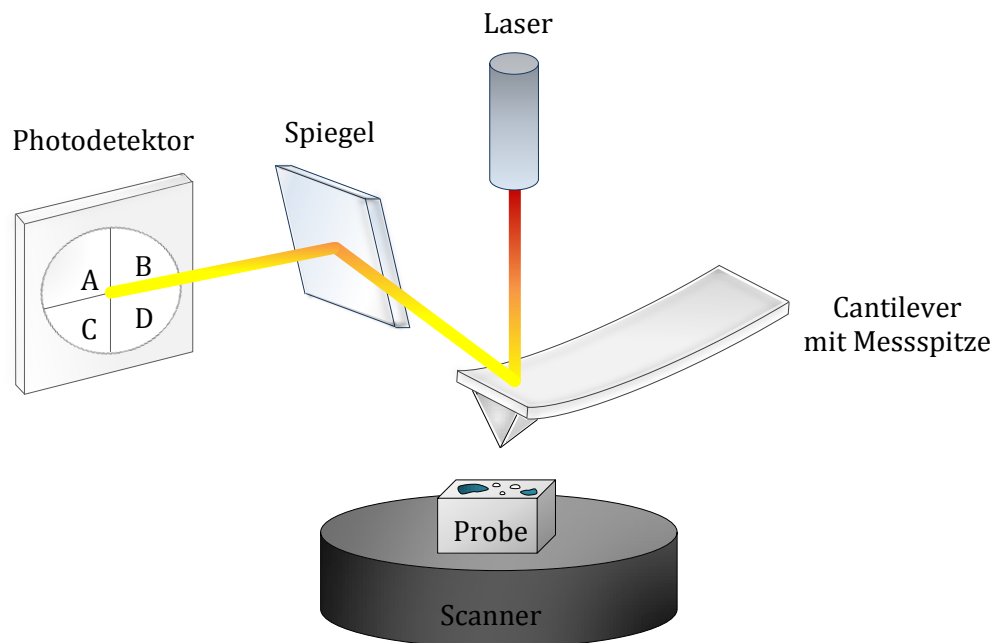


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des Rasterkraftmikroskops [14]

Der Bildkontrast der Rasterkraftmikroskopie resultiert aus den auftretenden interatomaren Wechselwirkungskräften zwischen den an der Spitze der Sonde befindlichen Atomen und den Oberflächenatomen der Probe. Die sowohl attraktiven als auch repulsiven Kräfte sind unterschiedlich stark ausgeprägt (10^{-5} N bis 10^{-13} N). Sie beruhen u. a. auf elektrostatischen, magnetischen oder kapillaren Kräften, Van-der-Waals-Kräften sowie auf der Pauli- oder Coulomb-Abstoßung [39, 40] und wirken meist gleichzeitig auf die Messsonde ein.

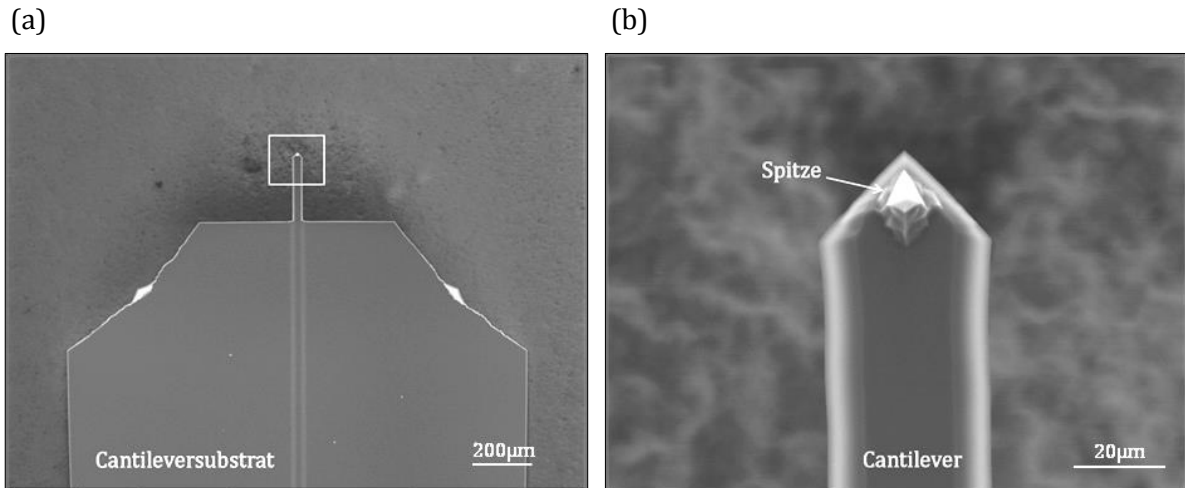


Abbildung 4.3: Abbildung eines AC240 Cantilevers (a) mit AFM-Messspitze (b) durch das REM XL 30 ESEM-FEG von FEI

Charakteristisch für einen Cantilever ist insbesondere die Federkonstante k . Die Federkonstante beschreibt die auf die Probe ausgeübte Auflagekraft und ist abhängig von dessen Abmessungen und Material. Je größer die Konstante, desto größer sind die wirkenden Kräfte. Sie berechnet sich für einen rechtwinkligen Federbalken nach (Gleichung 4.1)

$$k = \frac{ED^3B}{4L^3} \quad (4.1)$$

wobei E den Elastizitätsmodul des Materials, D die Dicke, B die Breite und L die Länge darstellen. Da die Abmessungen allgemein häufig variieren und schwierig zu bestimmen sind, wird k über die Resonanzfrequenz ω_0 (Gleichung 4.2) und die Materialdichte ρ des Cantilevers berücksichtigt.

$$\omega_0 = 0,162 \frac{\sqrt{E} \cdot D}{\sqrt{\rho} \cdot L} \quad (4.2)$$

4.1.3 Messmodi der Rasterkraftmikroskopie

Die abstandsabhängigen Wechselwirkungskräfte dienen neben der topographischen Darstellung der Probenoberfläche auch zur Abbildung der Materialeigenschaften. Die Messmodi nutzen dafür die verschiedenen Bereiche der Wechselwirkungspotentiale der Spitze.

Ist die AFM-Spitze von der Probenoberfläche einige Ångström bis einige Nanometer entfernt, dominieren langreichweitige attraktive Van-der-Waals-Kräfte die signalbestimmenden Wechselwirkungen. Sie zeigen vor dem Kontakt der Spitzen- und Probenatome eine schwächere Abstandsabhängigkeit. Bei geringeren Abständen, d. h. in der Regel unterhalb eines Ångströms, überwiegen hingegen kurzreichweitige repulsive Kräfte, wie die Pauli- oder Coulomb-Abstoßung. Diese sind auf eine Überlappung der atomaren Elektronenhüllen zurückzuführen.

Abbildung 4.4 zeigt schematisch den Verlauf des Wechselwirkungspotentials V_{ww} und die daraus abgeleitete Kraft F_{ww} in Abhängigkeit des Spitze-Probe-Abstands. Aufgrund der verschiedenen Wechselwirkungsbereiche lassen sich im Wesentlichen drei AFM-Betriebsarten unterscheiden.

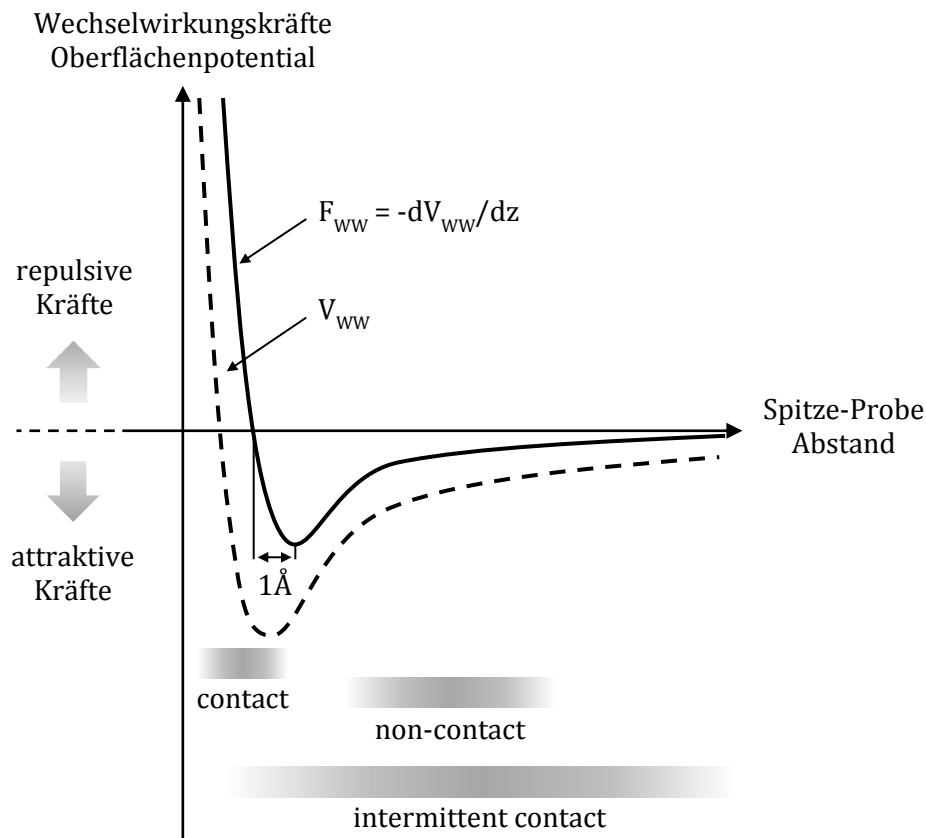


Abbildung 4.4: Schematischer Verlauf des Wechselwirkungspotentials V_{ww} und der daraus abgeleiteten Kraft F_{ww} als Funktion des Abstands zwischen Spitze und Probenoberfläche [41]

Im contact mode (dt. Kontakt Modus) tastet die Spitze quasi-statisch im anhaltenden repulsiven Kontakt die Probenoberfläche mechanisch ab. Der non-contact mode (dt. Nicht-Kontakt-Modus) zählt zu den dynamischen Anregungsmodi, da der Federbalken durch eine externe periodische Kraft zu Oszillation angeregt wird. Die Sonde wird in einem Abstand von wenigen Nanometern über die Oberfläche geführt. Der Cantilever schwingt im rein attraktiven Bereich des Oberflächenpotentials mit kleinen Amplituden von ca. 10 nm. Im intermittent contact mode durchläuft die Spitze mit Schwingungsamplituden von 10 nm bis 100 nm einen sehr großen Wirkungsbereich des Potentials. In den verschiedenen Kräftebereichen und dort zur Verfügung stehenden Messmodi lassen sich somit die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe nutzen.

Intermittent Contact Mode

Wegen seiner relativ hohen lateralen Kräfte wird häufig der intermittent contact mode oder tapping mode [42] in der Polymerforschung angewandt, der eine zerstörungsfreie Abbildung

empfindlicher Oberflächenstrukturen bietet. In diesem Schwingungszyklus erfährt die Spitze sowohl repulsive als auch attraktive Kräfte. Dadurch ist es möglich, auch stark adhäsive Proben, wie klebende Dispersionsschichten, im Hinblick auf ihre Oberflächenmorphologie und lokale Adhäsionsphänomene zu untersuchen. Die Schwingungsanregung der AFM-Sonde erfolgt meist über die Basis des Cantilevers, die mechanisch mit einem Piezoelement, dem Bimorph, in Verbindung steht. Ein Funktionsgenerator liefert das periodische sinusoidale Anregungssignal, dessen Frequenz mit der ersten Resonanz des dynamischen Systems übereinstimmt. Vor der Messung schwingt die Sonde mit der freien Amplitude A_0 in der Resonanzfrequenz ω_0 und stellen in guter Näherung einen harmonischen Oszillator dar. Die mittlere Schwingungsamplitude sowie die Phasenverschiebung relativ zum Anregungssignal hängen bei Annäherung der oszillierenden Messsonde an die zu untersuchende Probe stark von den dynamischen Wechselwirkungen ab. Da insbesondere die Amplitude eine große Abstandsabhängigkeit aufweist, ruft jede topographische Veränderung eine Modifikation hervor. Das Differenzsignal zwischen der gemessenen Amplitude und einem vorgegebenen Sollwert, dem Setpoint A_{sp} , dient der Regelelektronik zur Steuerung der vertikalen Position der Probe und damit dem Abstandsausgleich zwischen Sonde und Oberfläche. Durch diese Technik lässt sich ein Abbild der Oberflächentopographie rekonstruieren.

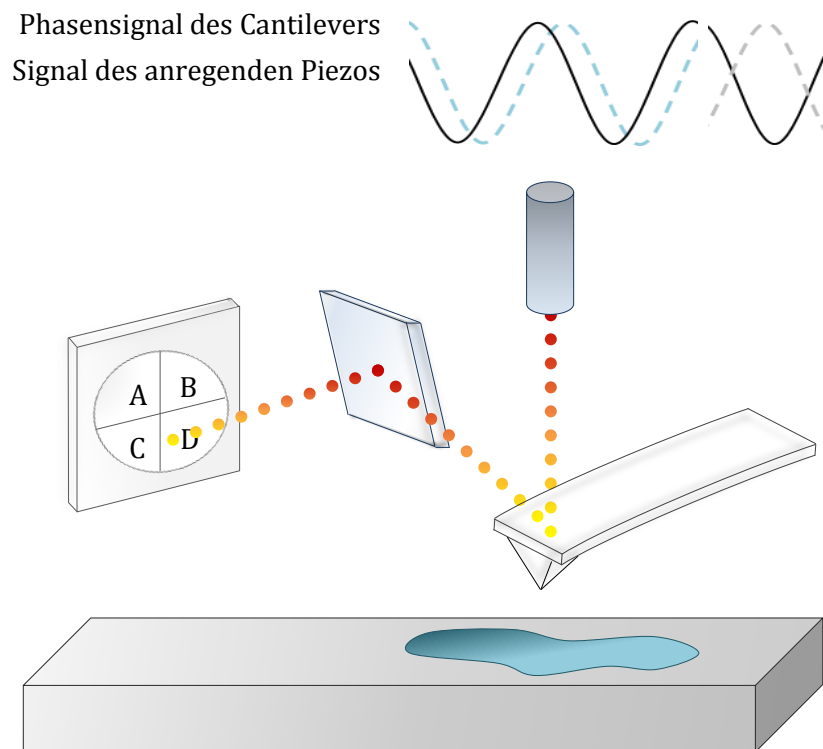


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der materialabhängigen Phasenverschiebung

Darüber hinaus ist es möglich die gemessene Phasenverschiebung zwischen Cantileveranregung und –respons an jedem Punkt der Oberfläche aufzuzeichnen (Abbildung 4.5). Die sinusoidale Schwingungskurve eines in Resonanz oszillierenden Cantilevers ist im Vergleich zum Anregungssignal um 90° phasenverschoben. Während des Scanvorgangs verursacht jede

Wechselwirkung der Probe mit der Sonde eine zusätzliche Phasenverschiebung. Ist die Spitze-Probe-Wechselwirkung anziehend, tendiert die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ gegen 180° . Liegen abstoßende Wechselwirkungskräfte zwischen beiden Körpern vor, tendiert $\Delta\varphi$ gegen 0° (Cypher, Asylum Research, Oxford Instruments Company) [14]. Der aus der Detektion der Phasenverschiebung resultierende Kontrast liefert komplementär zur Topographie die lokalen Materialeigenschaften der Probe.

Die Schwingung des Cantilevers im intermittent contact mode [14, 43, 44] lässt sich einfach beschreiben, wenn keine andere Kraft auf den Federbalken ausgeübt wird. In Luft wird die Bewegung des Cantilevers aufgrund der Reibung gedämpft. Das System verhält sich demnach wie ein harmonischer Oszillator der eine erzwungene, gedämpfte Schwingung ausführt. Die Auslenkung des Cantilevers Δz wird entsprechend dem Hooke'schen Gesetz (Gleichung 3.1) aus der lokal wirkenden Kraft F und aus der Federkonstanten k des freien Federbalkens bestimmt.

$$\Delta z = \frac{F}{k} \quad (4.3)$$

Wird der Oszillator von einer periodischen, sinusförmigen externen Kraft angetrieben, lautet die Bewegungsgleichung (Gleichung 4.4) [45]:

$$z(t) = A_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0). \quad (4.4)$$

Die Basisposition des Cantilevers wird mit $z(t)$ zum Zeitpunkt t beschrieben. A_0 bezeichnet die zeitunabhängige Amplitude, ω die Kreisfrequenz der Schwingung und φ_0 den Nullhasenwinkel. Die Schwingungsamplitude $A(\omega)$ des Cantilevers (Gleichung 4.5)

$$A(\omega) = \frac{A_0 k_0}{\sqrt{(k_0 - m\omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_0^2}} \quad (4.5)$$

ist für die Resonanzfrequenz des Cantilevers maximal. Dabei bezeichnet m die effektive Masse, γ_0 die Dämpfungskonstante und k_0 die Federkonstante des Cantilevers. Resonanzfrequenz, Federkonstante und Masse sind durch die Beziehung (Gleichung 4.6)

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_0}{m}} \quad (4.6)$$

miteinander verknüpft.

Tritt die Spitze mit der Oberfläche in Wechselwirkung, muss die Kraft $F(z(t))$ in der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden (Gleichung 4.7).

$$z(t) = A_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0) + F(z(t)) \quad (4.7)$$

Da während der Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche die Wechselwirkung zunächst attraktiv und bei weiterem Vorschub repulsiv wird, ist die Wechselwirkungskraft $F(z(t))$ eine nicht-lineare Funktion des Abstands. Aufgrund dieses Verhaltens lässt sich die

Bewegungsgleichung nicht mehr exakt lösen [14] und muss bei Bedarf numerisch betrachtet werden.

Der Kontrast in den dynamischen Messmodi wird durch die Materialeigenschaften bedingt, die das Wechselwirkungsverhalten zwischen Spitze, Cantilevers und Probe beeinflussen. Das Einwirken attraktiver oder repulsiver Kräfte hat sowohl eine Verschiebung der Amplitude, der Frequenz als auch der Phase zur Folge [45].

Abbildung 4.6 zeigt die Resonanzkurven der Amplitude $A(\omega)$ und der Phase $\varphi(\omega)$ eines frei schwingenden Cantilevers in Abhängigkeit der Frequenz. Schwingt der Cantilever in seiner Resonanzfrequenz ω_0 , erreicht die Amplitude ihren maximalen Wert A_0 . Das Anregungssignal der Phase ist genau um 90° zum Ausgangssignal phasenverschoben. Die Amplitude wird gleich null, wenn die Schwingungsfrequenz weit ober- oder unterhalb der Resonanzfrequenz liegt. Liegt die Cantileverfrequenz unterhalb der Resonanzfrequenz, tendiert der Phasenwinkel gegen 0° . Liegt die Cantileverfrequenz oberhalb der Resonanzfrequenz, läuft der Phasenwinkel gegen 180° .

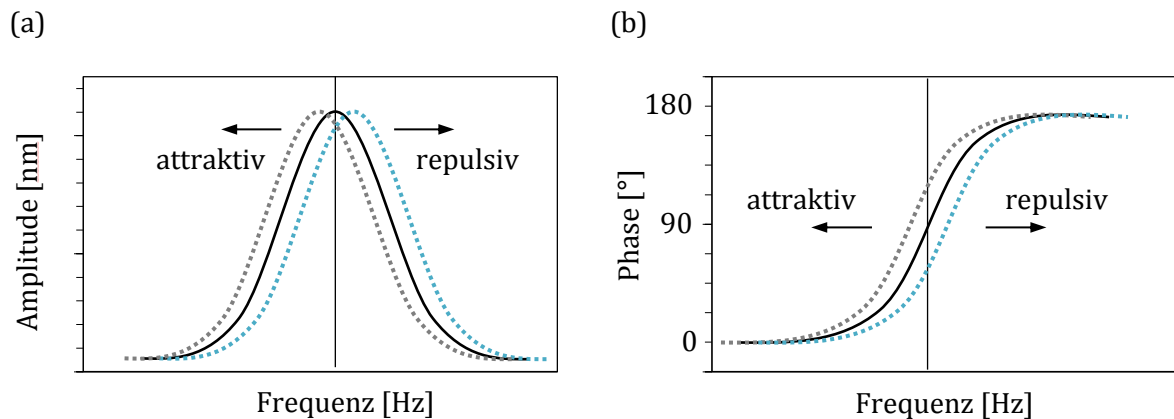


Abbildung 4.6: Einfluss der repulsiven und attraktiven Wechselwirkungskräfte auf die Amplituden- (a), Phasen- und Frequenzverschiebung (b) [45]

Um eine Wechselwirkung zwischen Probe und Cantileverspitze herzustellen, wird ein Amplitudensetpoint A_{sp} kleiner als die freie Amplitude A_0 gewählt. Anschließend wird die Spitze an die Probenoberfläche angenähert bis A_{sp} erreicht ist. Dies definiert den Spitze-Probe-Abstand. Die Amplitude weist im Allgemeinen eine große Abstandsabhängigkeit, sodass topographische Veränderungen eine Modifikation der Amplitude hervorrufen. Auch die Detektion der Frequenzverschiebung kann mit Unsicherheiten behaftet sein, da die hydrodynamische Schwingungsdämpfung an Luft eine Verbreiterung des Resonanzbereiches bewirken kann. Daher wird meist das empfindlichere Phasensignal zur Auswertung genutzt, da schon kleinste Frequenzänderungen deutliche Phasenverschiebungen bedeuten. Attraktive Kräfte bewirken eine Vergrößerung des Phasenwinkels durch eine erhöhte Kontaktdauer und einen größeren Kontaktradius zwischen Sonde und Oberfläche. Repulsive Kräfte senken dagegen den Phasenwinkel durch eine erhöhte Kontaktsteifigkeit. Der Phasenkontrast des phase image resultiert demnach aus Adhäsions- und Elastizitätsunterschieden der Probenoberfläche, jedoch besitzt die Adhäsion den größeren Einfluss.

Kraft-Abstands Kurve

Die Rasterkraftmikroskopie bietet darüber hinaus die Möglichkeit den Wechselwirkungsverlauf zwischen Probe und AFM-Spitze in Abhängigkeit von deren Abstand zu betrachten. Dadurch können Informationen über das in Probennähe wirkende Kräftepotential als auch über die mechanischen Eigenschaften der Probenoberfläche gewonnen werden. Die Aufnahme eines solchen force plots erfolgt konventionell im Kontakt-Betrieb. Die Auslenkung des Federbalkens wird durch die Laserreflexion über den gesamten Zyklus festgehalten. Ist die Federkonstante k des Cantilevers bekannt, kann der Wert der Spitze-Probe-Wechselwirkung berechnet werden.

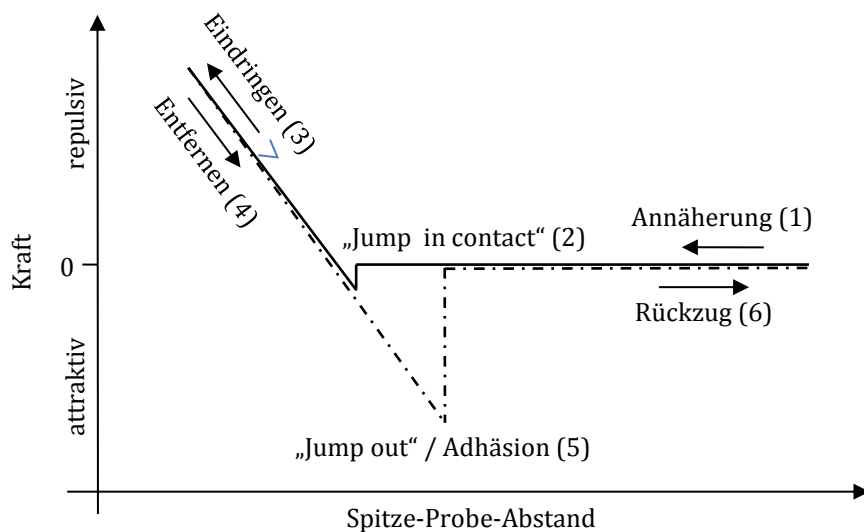


Abbildung 4.7: Schematischer Verlauf einer statischen Kraft-Abstands-Kurve [46]

Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf der Kraft-Abstands-Messung indem sich Probe und Spitze vertikal annähern. Trifft die Sonde auf die Oberfläche, verbiegt sich der Cantilever statisch in z-Richtung bis zu einem vorgegebenen Grenzwert und wird anschließend wieder zurückgezogen. Die auf die Sonde und somit auf die Cantileververbiegung einwirkenden Wechselwirkungskräfte, sind je nach Spitze-Probe-Abstand unterschiedlich gerichtet und besitzen Reichweiten von wenigen Ångström bis mehreren hundert Nanometern [46].

Zunächst wird der Cantilever mit der Messspitze in einem vorgegebenen Abstand an die Probe herangefahren, in dem er noch keine Kräftepotentiale spürt. Er befindet sich im Ruhezustand, die Auslenkung ist gleich null (1). Ab einer bestimmten vertikalen Position werden attraktive Kräfte wirksam, die die Spitze an die Probenoberfläche ziehen. An diesem Punkt, dem sogenannten jump in contact point, dominieren Van-der-Waals- und Kapillarkräfte (2). Durch weiteren Vorschub in z-Richtung kommt es zum repulsiven Kontakt, da die Spitze gegen die Oberfläche drückt und der Federbalken nach oben gebogen wird. Je nach Elastizität der Probenstelle, kann die Sonde teilweise in die Oberfläche eindringen oder nur auf dieser aufliegen, was sich in einer geringeren oder stärkeren Steigung der Kurve widerspiegelt (3). Zusätzlich wird der Spitze-Probe-Abstand zunehmend von kurzreichweitigen Kräften

beherrscht, die eine positive Auslenkung des Federbalkens bewirken. Beim Entfernen der Spitze von der Probe (4) kann es zur Hysterese aufgrund von Adhäsions- und Kapillarkräften kommen. In diesem Fall kann sich die Sonde durch die starken Wechselwirkungspotentiale nicht von der Oberfläche lösen, sodass der Cantilever weiterhin zur Probe ausgelenkt wird. Erst wenn die Rückstellkraft die anziehenden Kräfte übersteigt, geht der Kontakt zwischen Probe und Spitze verloren, wobei die Kräfte je nach Beschaffenheit der beiden Körper unterschiedlich ausgeprägt sein können. Dieser Punkt des Kurvenverlaufs wird als jump out point bezeichnet (5). In Ausnahmefällen wird an der Spitze haftendes Probenmaterial mitgezogen.

Hat die Spitze ihre Gleichgewichtslage wieder erreicht (6) ist sie von den Oberflächenpotentialen der Probe unangetastet. Die Differenz zwischen dem Minimum der Kurve und dem Gleichgewichtszustand nennt man pull-out force. Sie entspricht der Adhäsionskraft. Mit Hilfe der erzeugten statischen Kraft-Abstands-Kurve lassen sich verschiedene Aussage über die Eigenschaften des Probenmaterials machen. Anhand des jump out point (5) und dem dazugehörigen Adhäsionspeak kann die maximale Adhäsionskraft bestimmt werden. Die Steigung der Entfernungskurve (4) gibt Auskunft über die Steifigkeit der Probe. Die Energiedissipation des Materials kann aus dem Integral zwischen Annäherungs- und Entfernungskurve ermittelt werden.

Die Aufnahme von Kraft-Abstands-Kurven ist im statischen Messbetrieb möglich. Ähnliche Untersuchungen können auch, in Form von Dämpfungs-Kurven, im dynamischen Messmodus durchgeführt werden. Hierbei wird die Spitze an die Probe herangefahren und die sich in Abhängigkeit der Materialeigenschaften ändernde Schwingungsamplitude und Phasenlage gemessen [14].

4.1.4 Kontaktmodelle

Anhand des Verlaufs von Kraft-Abstands-Kurven, ist es möglich Informationen über das elastisch-plastische Verhalten von Materialien zu gewinnen. Tatsächlich wurden die ersten Kraftkurven genutzt, um Untersuchungen von nanomechanischen Eigenschaften an festen Oberflächen durchzuführen [47]. Wird die plastischen Verformungen der Materialoberfläche außer Acht gelassen, treten, bei Kontakt von Spitze und Probe, elastische Verformungen auf, die zu relativ großen Kontaktradien führen können. Demnach hat sowohl die Geometrie der Spitze als auch die einwirkende Adhäsionskraft einen bedeutenden Einfluss auf das Kontaktverhalten.

Hertz'sches Modell

Bereits 1882 beschrieb Heinrich Hertz [48] den einfachen mathematischen Zusammenhang für die Ausbildung einer kreisförmigen Kontaktfläche (Gleichung 4.8) mit dem Radius a durch das Eindringen einer elastischen Kugel mit dem Radius R in einem halbumendlichen Raum um die Eindringtiefe d (Abbildung 4.8).

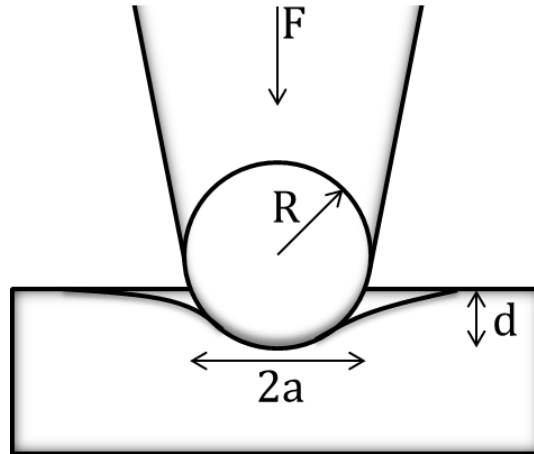


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung von Spitze und Probenoberfläche nach dem Hertz'schen Modell

$$d = \frac{a^2}{R} \quad (4.8)$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{FR}{E^*}} \quad (4.9)$$

Mit dem Kontaktradius a (Gleichung 4.9) ergibt sich unter dem Einfluss der Druckkraft F (Gleichung 4.10) der effektive Elastizitätsmodul E^* (Gleichung 4.11), mit den Poissonzahlen ν_1 und ν_2 sowie mit den Elastizitätsmoduli E_1 und E_2 der Spitze und Oberfläche.

$$F = \frac{4E^*}{3} \cdot R^{\frac{1}{2}} \cdot d^{\frac{3}{2}} \quad (4.10)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (4.11)$$

Dabei gilt $E^* = E/(1-\nu^2)$. E^* impliziert, dass auch im Prüfkörper elastische Deformationen auftreten und diese unter Annahme eines ebenen Dehnungszustandes mit einbezogen werden müssen. Im Falle des Eindringens der Spitze in die Oberfläche ergibt sich ein negativer Spitze-Probe-Abstand. Nach Ableitung der Gleichung 4.10 nach d und unter der Voraussetzung, dass nur Hertz'sche Kontaktkräfte wirken, gilt für die Gleichgewichtslage der Spitze und der daraus resultierenden Kontaktsteifigkeit k_{ts} zwischen Spitze und Probe (Gleichung 4.12).

$$\frac{\partial F}{\partial d} = (6E^{*2} \cdot RF)^{\frac{3}{2}} = -k_{ts} \quad (4.12)$$

Demnach verbindet das Hertz-Modell die Probensteifigkeit (Gleichung 4.13) mit dem Elastizitätsmodul und der Funktion des Kontaktradius a .

$$k_{ts} = 2aE^* \quad (4.13)$$

Hertz setzt unendlich starke repulsive Kräfte beim Kontakt voraus. Die Rückstellkraft $F_{\text{Pull-Off}}$, die nötig ist um zwei in Kontakt stehende adhäsive Körper zu trennen ist demnach gleich null (Abbildung 4.9). Die Modelle nach Derjaguin, Muller und Toporov (DMT) und Johnsen, Kendall und Roberts (JKR) ergänzen in ihren Theorien die Adhäsion als Wechselwirkungskraft [49] im Bereich der Kontaktzone. Daraus resultieren insbesondere eine Erhöhung der Spitzendruckkraft und eine Vergrößerung des Kontaktradius.

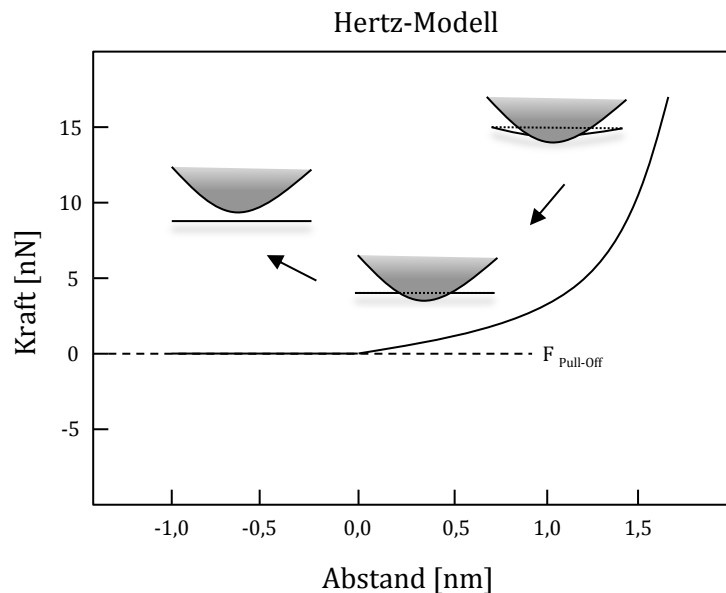


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Kraft-Abstands-Kurve und Verformung der Probe bei Annäherung der Spitze nach dem Hertz-Modell, die gestrichelte Linie verdeutlicht die undeformierte Probenoberfläche ($d=0$) [49]

Trotz der Beschränkung auf eine reine elastische Indentierung, können mit dem Hertz Modell die wichtigsten nanomechanischen Aspekte des Kontaktes beschrieben werden.

Sneddons Modelle

Die Weiterentwicklung der Kontaktmechanik mit der Berücksichtigung anderer Spitzengeometrien wurde entscheidend durch die Arbeit von Sneddon geprägt [50]. Sneddon konnte zeigen, dass für rotationssymmetrische Indenter ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der beaufschlagten Kraft F und der Eindringtiefe d besteht (Gleichung 4.14)

$$F = \alpha d^m \quad (4.14)$$

wobei α die materialspezifischen Konstanten des Indenters und der Probenoberfläche, wie Elastizitätsmoduli und Poissonzahlen, beinhaltet. Der Exponent m des Kraftgesetzes ist abhängig von der Geometrie des Indenters und kann für einen flach-endenden zylindrischen Stempel den Wert $m=1$, für einen kugelförmigen Indenter den Wert $m=1,5$ und für einen kegelförmigen Indenter den Wert $m=2$ betragen.

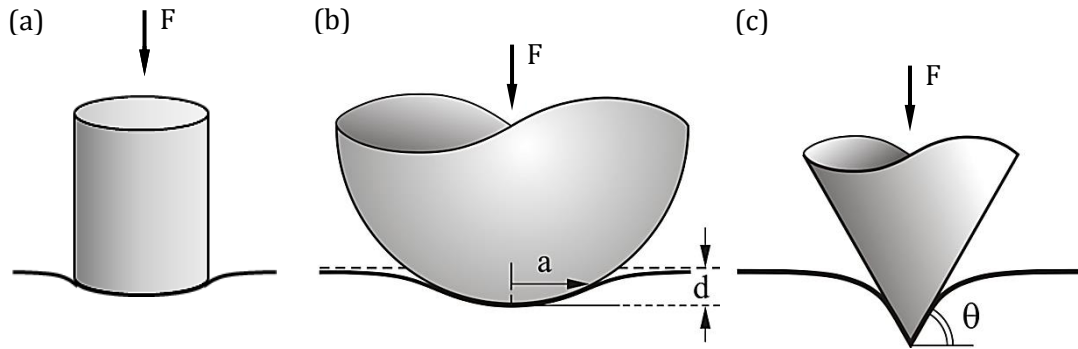


Abbildung 4.10: Die Kontaktmodelle nach Sneddon. Elastische Indentierung einer flachen Oberfläche durch einen zylindrischen Stempel (a), einen sphärischen (b) und einen kegelförmigen Indenter (c) [51].

Die Abbildung 4.10 zeigt schematisch den elastischen Kontakt eines flach-endenden Zylinders mit einer ebenen Oberfläche. Die Kontaktfläche A_c ist in diesem Modell direkt gegeben durch den Querschnitt des Zylinders. Für die Druckkraft ergibt sich (Gleichung 4.15)

$$F = 2aE^*d. \quad (4.15)$$

In dem von Sneddon weiterhin entwickelten Kontaktmodell [51] des kegelförmigen Indenters ist die Kontaktfläche A_c abhängig von der Eindringtiefe d . Sneddon konnte zeigen, dass das Verhältnis zwischen Kontakttiefe d_c und Eindringtiefe d bei einem elastischen Kontakt konstant bleibt (Gleichung 4.16). Daraus ergibt sich für die Druckkraft des kegelförmigen Indenters folgender Zusammenhang (Gleichung 4.17)

$$d = \frac{\pi a}{2 \tan \theta} = \frac{\pi}{2} d_c \quad (4.16)$$

$$F = \frac{2E^*d^2}{\pi \tan \theta} \quad (4.17)$$

4.1.5 Quantitative Rasterkraftmikroskopie (AMFM-AFM)

Um die mechanischen Eigenschaften einer Bandbreite von industriell und strukturell wichtigen Materialien im Nanometermaßstab beurteilen zu können, ist ein Verständnis des Verhaltens und der Beschaffenheit von großer Bedeutung. Eine mit der Probenoberfläche wechselwirkende AFM-Spitze ist Kräften ausgesetzt, die aus verschiedenen Quellen wie der Elastizität, der Viskosität, der Adhäsion herrühren. Daher wächst das Interesse an sicheren und präzisen Messtechniken, die mehrere kombinierte materialwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden bieten. Insbesondere der Phasenkontrast erlaubt die Abbildung hochaufgelöster Morphologie, die topographisch nicht zu visualisieren sind. Jedoch ist die Interpretation des Phasenkontrastes sehr komplex, da die detektierenden Signale der Phasenverschiebung sowohl auf Elastizitäts- als auch auf Adhäsionsunterschieden basieren.

Eine der in dieser Arbeit angewandten Messtechniken zur Charakterisierung mechanische Materialeigenschaften ist die quantitative Rasterkraftmikroskopie. Die Software

NanomechPro™ in Kombination mit dem Rasterkraftmikroskop Cypher™ des Unternehmens Asylum Research der Oxford Instruments Company mit Sitz in Santa Barbara, USA, bietet hierfür eine große Anzahl von weiterentwickelten Messmodi [52]. Sie ergänzen in hoher Geschwindigkeit die kommerziellen Untersuchungsmethoden um die Charakterisierung quantifizierbarer nanomechanischer Eigenschaften. Die rasterkraftmikroskopischen Messtechniken des Verlustfaktors (engl. Loss Tangent) sowie des Elastizitätsmoduls, die im Folgenden genauer vorgestellt werden, sind durch eine hohe Datenübertragungsrate parallel zu nutzen und basierend auf dem intermittent contact mode. Verknüpft werden diese beiden Techniken im dynamischen amplituden- und frequenzmodulierten Messmodus, dem AMFM dual AC mode. Die Möglichkeit zur Abbildung des Energieverlustes durch den Verlustfaktor, bietet die Interpretation des nicht-quantifizierbaren Phasenkontrastes in Form von zwei Energietermen, der dissipierten und der gespeicherten Energie. Durch die Bestimmung des Elastizitätsmoduls lässt sich die Kontaktsteifigkeit zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche quantifizieren.

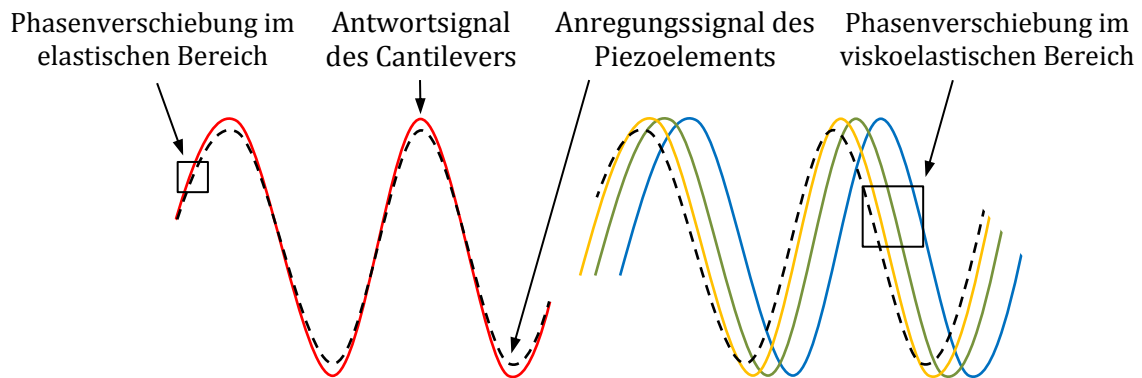


Abbildung 4.11: Phasenverschiebung der Cantileverschwingung in Abhängigkeit der Materialeigenschaften [52]

Mit Hilfe der Bestimmung des Phasenwinkels (Abbildung 4.11) lassen sich die verschiedenen Werkstoffe klassifizieren. Hierfür wird die Differenz zwischen Anregungssignal des Piezoelements und Antwortsignal des mit der Probe wechselwirkenden Cantilevers ermittelt. Im Bereich der Kautschuke und Polymere mit $\tan \delta \geq 1,0$ sind die Signale stark phasenverschoben. Mit Zunahme des Elastizitätsmoduls, nimmt die Differenz des Phasenwinkels zwischen Anregungs- und Antwortschwingung ab. Bei hochelastischen Materialien mit niedrigen Verlustfaktoren ($\tan \delta \leq 0,01$) liegen die Signale in Phase. Dies erschwert die Differenzierung der Kurven bei der Detektion. Zu berücksichtigen ist ebenfalls das thermische Rauschen des Cantilevers mit einer Unsicherheit des Phasenwinkels $\Delta\varphi_{\text{therm}}$ von etwa $0,3^\circ$. Aus diesem Grund ist der Loss Tangent unter einem Wert von 0,01 nicht auswertbar.

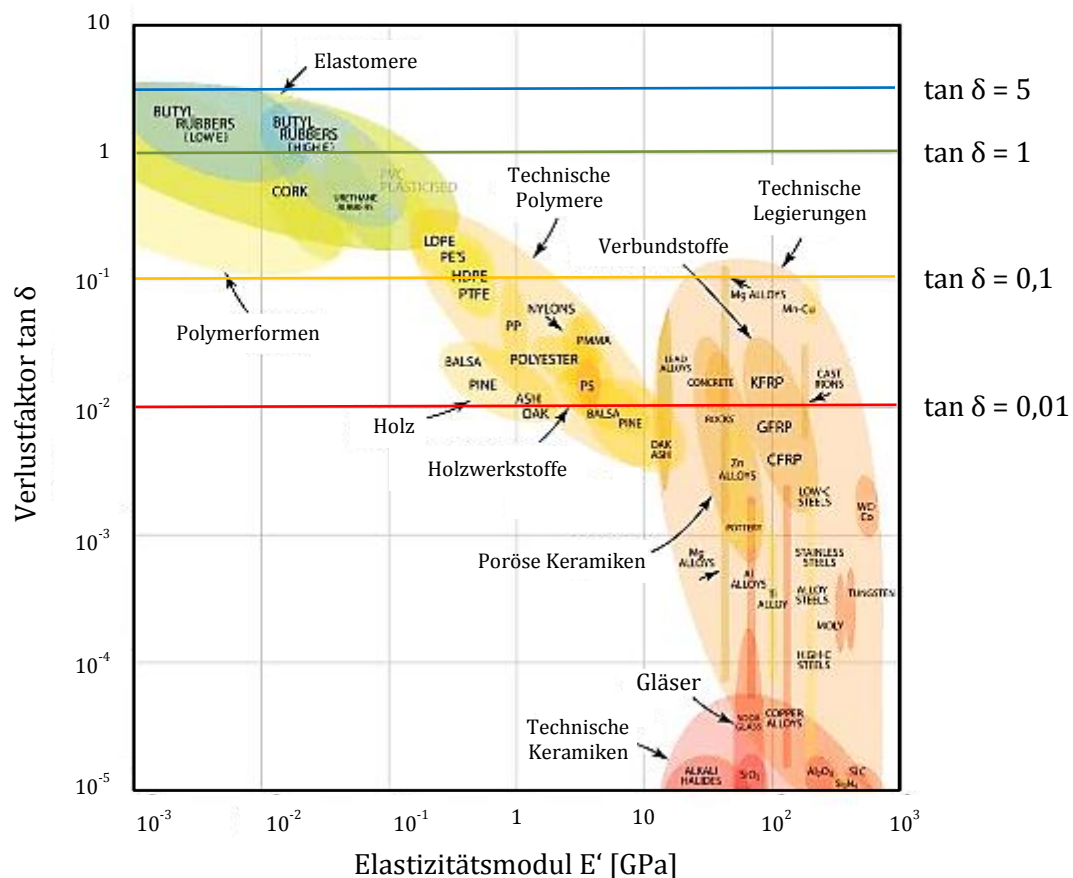


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Verlustfaktor $\tan \delta$ und Elastizitätsmodul E' für verschiedener Werkstoffe [52]

Abbildung 4.12 stellt die Elastizitätseigenschaft verschiedener Materialien wie Elastomeren, Metalllegierungen und Keramiken mit Moduli von 10^{-3} bis 10^3 GPa dem jeweiligen Verlusttangens gegenüber. Weiche Systeme, wie biologische Materialien, bleiben unberücksichtigt, da deren Elastizitäten im kPa-Bereich liegen. Aufgrund der hohen Anzahl unterschiedlicher Monomer- und Vernetzungsformen umfassen die Polymerelastizitäten eine Spannweite von einigen hundert MPa. Die Materialeigenschaften der Kautschuke liegen im Bereich der Elastomere bei niedrigen Elastizitätsmodulen und hohen Verlustfaktoren.

Loss Tangens

In der dynamischen Rasterkraftmikroskopie wird die Probe durch die Oszillation der Spitze einer äußeren Kraft ausgesetzt. Diese Energie kann in Abhängigkeit vom Material mehr oder weniger gut gespeichert werden. So besitzen beispielsweise Metalle, Keramiken und Gläser einen hohen Speichermodul G' und zeigen ein elastisches Verhalten, während Flüssigkeiten durch einen hohen Verlustmodul G'' gekennzeichnet sind und ihre aufgenommene Energie in Form von Wärme abgeben. Der Speichermodul beschreibt das Maß der elastisch gespeicherten Energie, während der Verlustmodul den Anteil der dissipierten Energie angibt. Der Verlustfaktor

$\tan \delta$ (Gleichung 4.18) ist definiert als das Verhältnis zwischen dissipierter und elastisch gespeicherter Energie.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4.18)$$

Die Viskoelastizität von Materialien, wie Polymeren, ist unabhängig von der Kontaktfläche der AFM-Spitze, wird jedoch von kurz- und langreichweitigen Wechselwirkungskräften beeinflusst. Die bei Kontakt der Spitze mit der Oberfläche dissipierte Energie wird als Funktion der Wechselwirkungskraft F_{ts} und der Geschwindigkeit \dot{z} beschrieben. Die elastisch gespeicherte Energie ist hingegen abhängig von der Kraft F_{ts} sowie der Resonanzfrequenz des Cantilevers f und der Auslenkung der Spitze z . Die zeitliche Abhängigkeit dieser Beziehungen wird in Gleichung 4.19 durch $\langle \rangle$ verdeutlicht.

$$\tan \delta = \frac{\langle F_{ts} * \dot{z} \rangle}{f \langle F_{ts} * z \rangle} \quad (4.19)$$

Mit der Anwendung der energetischen Betrachtung des $\tan \delta$ auf den AC mode der Rasterkraftmikroskopie, stellten Cleveland et al. [53] den Zusammenhang $\langle F_{ts} \dot{z} \rangle \sim \sin \varphi - A/A_0$ her. Garcia et al. [54] leitete daraufhin die Relation $f \langle F_{ts} z \rangle \sim \cos \varphi$ ab. Da der Verlustfaktor $\tan \delta$ somit nur noch von dem Amplitudenverhältnis zwischen Cantilever- und Referenzsignal sowie dem Phasenwinkel abhängt, wird mit dem Einsetzen dieser Beziehungen in Gleichung 4.19 die Bestimmung dieser dimensionslosen Materialeigenschaft möglich (Gleichung 4.20). Eine Kalibration der Cantileverparameter sowie des optischen Systems ist hier somit nicht notwendig.

$$\tan \delta = \frac{\sin \varphi - \frac{A}{A_0}}{\cos \varphi} \quad (4.20)$$

Für die Abbildung des Loss Tangens sowie für die Topographie wird das Amplitudenverhältnis und der Phasenwinkel der erste Resonanzschwingung ausgewertet.

In Abbildung 4.13 ist der schematische Messaufbau für den dynamischen AFM-Betrieb im intermittent contact mode dargestellt. In diesem Messmodus regt das oszillierende Potential des Funktionsgenerators das mechanische Piezoelement an und versetzt die Basis des Cantilevers in Schwingung. Die Spitze rastert periodisch die Oberfläche ab, während die Regelelektronik neben dem vertikalen Abstandsausgleich die Probe horizontal in X- und Y-Richtung unter der Sonde bewegt. Mit Hilfe des Lichtzeigerprinzips registriert der Photosensor die Auslenkung des Cantilevers, aus welchem über den Lock-in-Verstärker im Detektorsystem Amplituden- und Phasenverschiebung berechnet werden können. Beide Antwortsignale dienen der Bestimmung von Topographie und Verlustfaktor.

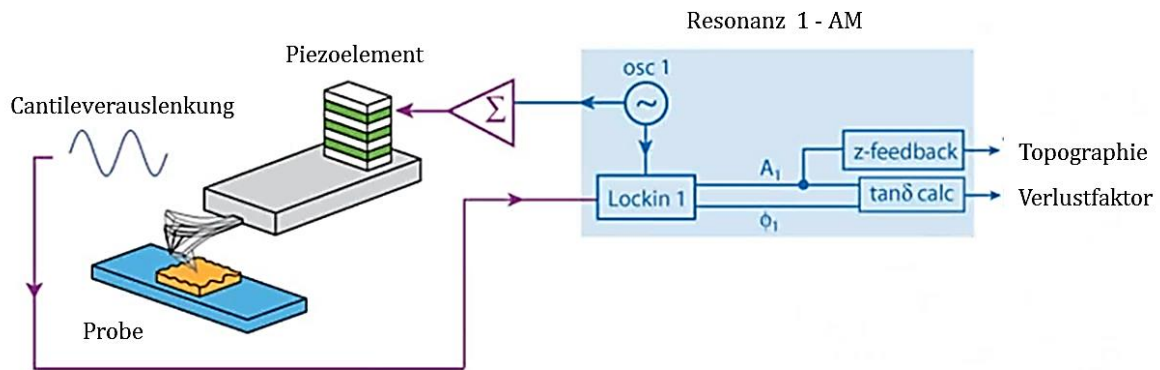


Abbildung 4.13: Schematischer Messaufbau der AM-Messtechnik [52]

Elastizitätsmodul

Cantilever sind mechanische Objekte und können durch elektrische Potentiale sowohl in ihrer Grundschiwingung als auch in Schwingungen höherer Ordnung angeregt werden. Sie sind abhängig von der Federkonstante des Cantilevers und der Resonanzfrequenz. Für die Ermittlung des geometrieunabhängigen Young'schen Moduls, dem Elastizitätsmodul, wird der Cantilever im AMFM dual AC mode mit einer Resonanzschwingung höherer Ordnung betrieben.

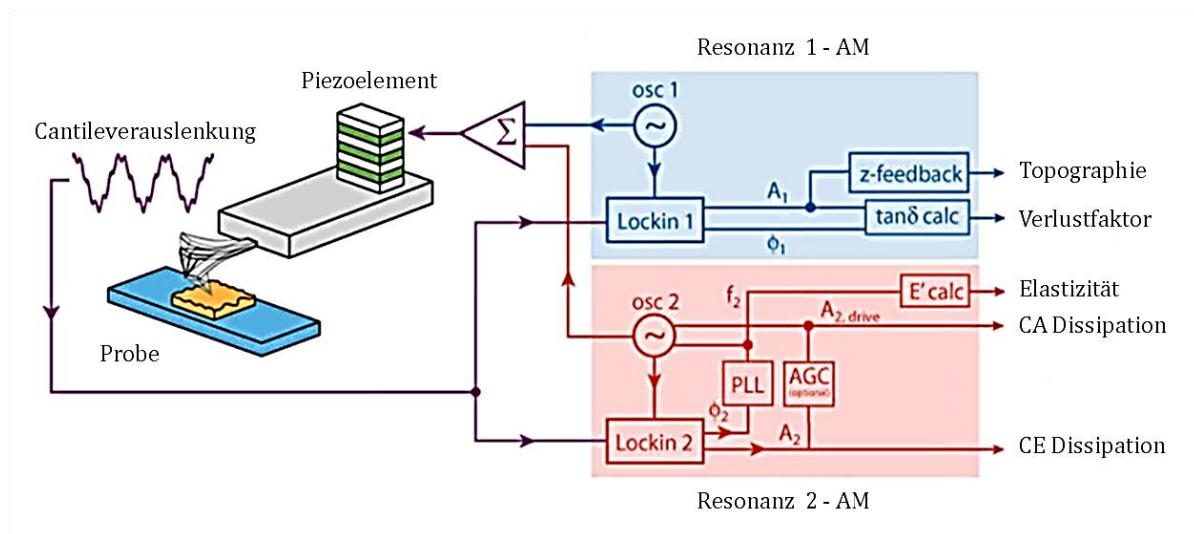


Abbildung 4.14: Schematischer Messaufbau der AMFM-Messtechnik [52]

Abbildung 4.14 zeigt den schematischen Aufbau für die AMFM-Messtechnik. Dem ersten AM-Anregungssignal wird über einen zusätzlichen Schaltplan mit ähnlicher Anordnung eine frequenzmodulierte Schwingung hinzugefügt. Dabei ist die Amplitude des zweiten Anregungssignals im Vergleich zur Amplitude der ersten angeregten Schwingung wesentlich kleiner und hat somit keine Auswirkungen auf die dynamische Bewegung des Cantilevers oder der Proben. Sie dient lediglich zur Modifizierung des Anregungssignals sowie der Steifigkeitsuntersuchung und muss kalibriert werden.

Die Potentiale beider Schaltkreise werden in einem Funktionsgenerator summiert, sodass der Cantilever in der Sinuskurve der Grundschiwingung und einer Resonanzschwiwingung höherer Ordnung oszilliert. Das Antwortsignal der modifizierten Schwiwingung wird anschließend mit Hilfe des zweiten Lock-in-Verstärker analysiert und zum Abbilden der Oberflächendetails genutzt. Dabei wird das zweite Amplitudensignal der Messung über einen automatischen Verst rkungsregler (engl. automatic gain control, AGC) auf konstantem Ausgangspegel gehalten, um die Energiedissipation des Messpunktes zu bestimmen.

Das Phasensignal der ordnungsh heren Frequenzschwiwingung wird über einen Phasenregelkreis (engl. phase lock loop, PLL) geleitet, der es auf einem Phasenwinkel von 90   fixiert. Die messbare Frequenzverschiebung der zweiten Resonanzschwiwingung ist daher nur noch von der Kontaktsteifigkeit zwischen Spitze und Oberfläche abhängig. Während härtere Probenbereiche die Frequenzverschiebung deutlich erhöhen, bewirken weichere Bereiche nur eine geringe Frequenzänderung.

$$\frac{\Delta f_2}{f_{0,2}} \approx \frac{1}{2} \frac{k_{ts}}{k_2} \quad (4.21)$$

Nach Gleichung 4.21 [5] ergibt sich die Steifigkeit der Spitze-Probe-Wechselwirkung k_{ts} , aus der Differenz der freien Grundschiwingung und zweiten Resonanzschwiwingung $f_{0,2}$ sowie der Federkonstante dieser Schwiwingung k_2 .

Mit Hilfe der Hertz'schen Formel (Gleichung 4.13), welche die Probensteifigkeit mit dem Elastizitätsmodul und dem Kontaktradius a in Relation setzt, kann eine Verbindung zwischen der Frequenzverschiebung der zweiten Resonanzschwiwingung und dem Elastizitätsmodul hergestellt werden (Gleichung 4.22).

$$E^* = \frac{\Delta f_2}{f_{0,2}} \cdot \frac{k_2}{a}. \quad (4.22)$$

Aus Sneddon's Arbeit (Gleichung 4.14) folgt die Zusammenfassung der materialspezifischen Parameter des Indenters und der Probenoberfläche zu einem Koeffizienten α , welche die vereinfachte Kalibration für einen stempelf rmigen Indenter ermöglicht.

$$E^* = \alpha \cdot \Delta f_2 \quad (4.23)$$

Der Koeffizient α beinhaltet damit ebenfalls das Amplitudenverhältnis A/A_0 und kann mit jeder AFM-Messung bestimmt werden. Da der Exponent des Kraftgesetzes abhängig von der Geometrie des Indenters ist, gelten für einen kugelförmigen Indenter (Gleichung 4.24) bzw. für einen kegelförmigen Indenter (Gleichung 4.25) die Beziehungen [52]

$$E^* = \alpha \cdot \Delta f_2^{1,5} \quad (4.24)$$

$$E^* = \alpha \cdot \Delta f_2^2. \quad (4.25)$$

4.2 Nanoindentation

Tiefenregistrierende Prüfverfahren ermitteln die mechanischen Eigenschaften eines Materials über die Verschiebung der Spitze als Funktion der Kraft, sodass noch Eindrücke mit Eindringtiefen im Nanometerbereich berücksichtigt werden können. Die beste Kraft- und Wegauflösung besitzt die Nanoindentation. Während des Indentierungsvorgangs wird eine Kraft-Eindringkurve aufgenommen (Abbildung 4.15), die für die Bestimmung der Kontaktfläche ausgewertet wird. Wie auch beim konventionellen Verfahren wird die Kontaktfläche einer vollplastischen Verformung unter Last registriert, um den Härtewert des Materials zu berechnen. Nach Lastaufbringung erfolgt eine geregelte Entlastung, wobei die Probe rein elastisch zurückfedert [51]. Die Kontaktsteifigkeit zwischen Indenterspitze und Oberfläche kann aus der Steigung der Entlastungskurve abgelesen werden. Somit kann neben der Härte, über das Prinzip der Kontaktmechanik auch eine Aussage über die besser zu korrelierende Elastizität der Oberfläche getroffen werden.

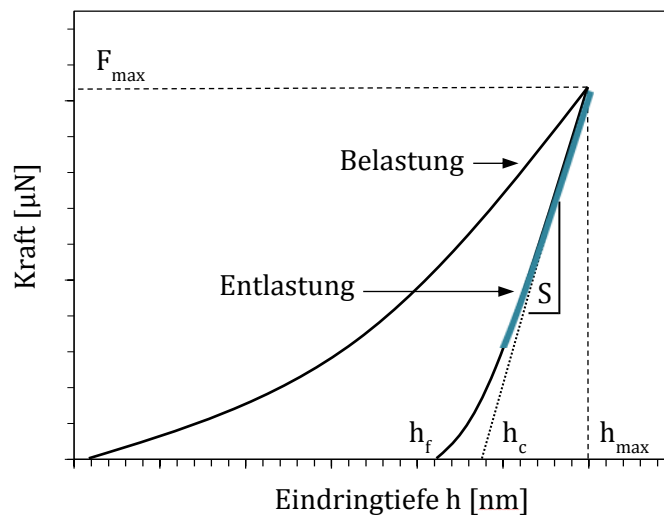


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der Kraft-Eindringkurve sowie der ermittelbaren Kenngrößen h_f , h_c , h_{max} und S , aus denen die mechanischen Eigenschaften des Probenmaterials berechnet werden können [55]

Als Standardverfahren hat sich zur Auswertung von Kraft-Eindringkurven die Methode nach Oliver und Pharr durchgesetzt. Sie basiert auf Sneddens Kontaktmodell. Dabei ist die präzise Bestimmung der Kontaktfläche bei elastisch-plastischen Eindrücken zwischen Indenter und Oberfläche zu beachten, da die resultierende plastische Eindrucktiefe nach Entlastung h_f nicht der Kontakttiefe h_c des Indenters unter Last entspricht [51, 56]. Die elastische und plastische Verformung der Oberfläche (Abbildung 4.16) ist abhängig von der maximalen Last des Indenters. Zur Ermittlung der Kontakttiefe h_c (Gleichung 4.26) wird die elastische Verformung der Oberfläche h_{el} am Kontaktrand des Indenters von der maximalen Eindrucktiefe h_{max} subtrahiert.

$$h_c = h_{max} - h_{el} = h_{max} - \varepsilon \frac{F}{S} \quad (4.26)$$

Der elastische Anteil h_{el} wird auch als Rückfederung bezeichnet und ist durch $h_{max} - h_f$ gegeben. Durch die Abhängigkeit der elastischen Eindringtiefe von der Spitzenform, wird h_{el} durch den Geometriefaktor ϵ modifiziert. Während h_{el} somit aus dem Sneddon'schen Kontaktmodell ermittelt werden kann (Gleichung 4.14), wird h_{max} direkt an der gemessenen Kraft-Eindringkurven abgelesen. Die Kontaktsteifigkeit S ergibt sich als Ableitung der Kraft F nach der Eindringtiefe h (Gleichung 4.27).

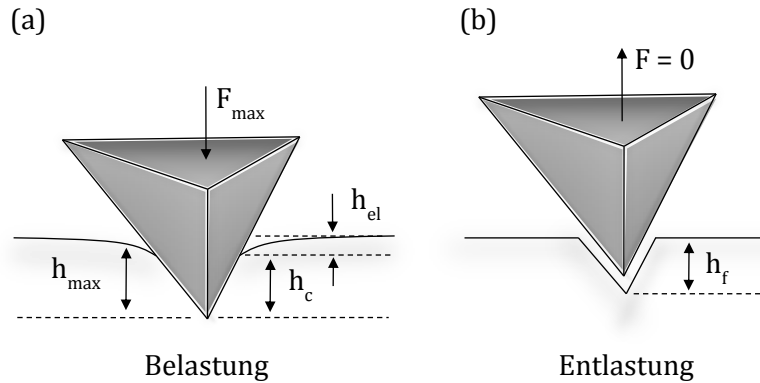


Abbildung 4.16: Elastisch-plastischer Kontakt eines pyramidalen Indenters mit der Oberfläche bei maximaler Lastaufbringung (a) und nach Entlastung (b) [51]

$$S = \frac{\partial F}{\partial h} = \alpha m (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (4.27)$$

Die Untersuchungen mit pyramidalen Indentern, wie der Berkovich-Spitze, zeigen die beste Übereinstimmung der Ergebnisse unter der Annahme eines parabolischen Indenters, ähnlich der AFM-Spitzengeometrie. Daher wird meist für den Berkovich-Indenter mit einem Wert von 0,75 gerechnet.

Mit Kenntnis der Spitzengeometriefunktion, die einer realistischen Beschreibung der abgerundeten Indenterspitze entspricht, kann die Kontaktfläche berechnet werden. Die Formfunktion ($A_c = f(h)$) wird direkt aus der gemessenen Kontaktsteifigkeit in Abhängigkeit der Kontakttiefe bestimmt. Die Kalibration wird an einem Material bekannter Härte wie Quarzglas durchgeführt.

Da das Verfahren in diesem Fall jedoch auch für die Elastizitätsbestimmung von weichen Materialien wie Elastomere verwendet werden soll, wird die Formfunktion der Berkovich-Spitze zusätzlich an Polycarbonat bestimmt. Dadurch können bei höheren Eindringtiefen im Vergleich zu Quarzglas Effekte bei der Nanoindentation wie pile-up oder sink-in berücksichtigt werden.

Die Härte des untersuchten Materials (Gleichung 4.28) wird als mittlerer Kontaktdruck unter Last, als Quotient der maximalen Kraft und der Kontaktfläche, definiert:

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (4.28)$$

Der Elastizitätsmodul berechnet sich aus der Sneddon Gleichung, wobei β den geometrieabhängigen Korrekturfaktor des Indenters (Berkovich $\beta=1,034$) darstellt [51]. Da der Indenter im Experiment nicht als starrer Prüfkörper betrachtet werden kann, wird die elastische Eigenverformung der Spitze während des Eindringvorgangs in das Material durch den reduzierten Elastizitätsmodul E^* festgehalten (Gleichung 4.29).

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (4.29)$$

Für den Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Literaturdaten muss aus dem reduzierten Elastizitätsmodul und der Poissonzahl der Modul E' des Materials nach Gleichung 4.30 berechnet werden [57].

$$E' = E^*(1 - \nu^2) \quad (4.30)$$

Da die Poissonzahl das Verhältnis der relativen Querkontraktion zur relativen Dehnung angibt und Elastomere in der Regel aufgrund ihrer Elastizität besonders nachgiebig auf äußere mechanische Spannungen reagieren, wird für Elastomere und weichere Polymere häufig ein Wert von $\nu=0,499$ eingesetzt. Diese entspricht in etwa dem Maximalwert von $\nu=0,5$ und zeigt, dass prinzipiell von keiner Volumenänderung bei einachsiger Dehnbeanspruchung auszugehen ist.

4.3 Ultraschallspektroskopie

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind im Hochfrequenzbereich bisher wenig erforscht. Gründe hierfür finden sich im apparativen Aufbau, denn Messfrequenzen von über 10^3 Hz sind mit dem klassischen dynamischen Verfahren nicht zu erreichen. Aufgrund von hohem technologischen Interesse, kommt häufig das Frequenz-Temperatur-Superpositionsprinzip zur Anwendung, mit dem sich mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur in den entsprechenden Frequenzbereich transferieren lassen. Die WLF- und VF-Gleichungen wurden ursprünglich für eine Beschreibung von Schmelzen entwickelt und beschränken sich somit auf einen Gültigkeitsbereich von der Glasübergangstemperatur bis 100 °C über Glasübergangstemperatur [58]. Für Kautschuke liegen die Referenztemperaturen dieses Verschiebungsverfahrens in der Regel weit oberhalb der Glasübergangstemperatur, sodass quantitative Vorhersagen möglich sind. Die Einsatz- und damit Referenztemperaturen der für die Kalibration des AFM-Systems genutzten Thermoplaste, wie Polycarbonat mit einer T_g von 148 °C liegen jedoch weit unterhalb der Glasübergangstemperaturen und erschweren somit eine Korrelation der Werkstoffeigenschaften. Die Ultraschallspektroskopie (US) bietet dagegen die Bestimmung der Materialeigenschaften im Hochfrequenzbereich sowie die Durchführung der Messung bei Einsatztemperatur der Polymere.



Abbildung 4.17: Die prinzipielle Bewegung der Luftmoleküle bei der Ausbreitung des Schalls in Form von Transversalwellen (a) und Longitudinalwellen (b) [59]

Der für den Menschen hörbare Frequenzbereich erstreckt sich von 16 Hz bis 20 kHz. Als Ultraschall gelten Schallfrequenzen oberhalb der akustischen Wahrnehmung des Menschen. Mit Frequenzen über 20 kHz besitzen diese Schallwellen vergleichsweise kleine Wellenlängen und werden insbesondere zur zerstörungsfreien Materialprüfung und medizinischen Diagnostik eingesetzt. Die Ultraschallspektroskopie [60] stellt darüber hinaus ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung elastischer Eigenschaften von Festkörpern dar. Da die Ausbreitung des Schalls immer an ein stoffliches Medium gebunden ist, wird dieser bei Kontakt in Abhängigkeit der Beschaffenheit des Medium entscheidend beeinflusst.

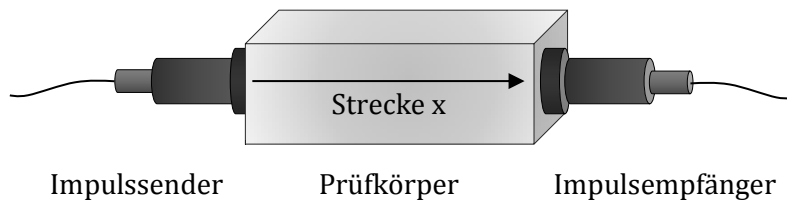


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Laufzeitmessung eines Ultraschallimpulses durch einen Prüfkörper [61]

Die Messmethoden werden durch die Art der Kopplung zwischen Probe und Ultraschallwandler unterschieden. Bei eindringender Welle in die Probe, wird die Immersion des Schalles, bei durchgehender Welle, die Transmission des Schalls und bei an der Probengrenzfläche reflektierter Welle, die Reflexion des Schalls gemessen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zum elastischen Verhalten von Polymeren werden mit dem Transmissionsverfahren durchgeführt. Dabei dienen die ermittelten Ultraschallgeschwindigkeiten c und die Dämpfungskoeffizienten α für reine Longitudinalwellen der Bestimmung des komplexen Longitudinalwellenmoduls M^* [53, 54]. Er drückt aus, dass bei einer Wellenverschiebung parallel zur Ausbreitungsrichtung sowohl Scherung G^* als auch Kompression K^* auftritt (Gleichung 4.31)

$$M^* = M' + iM'' = \frac{4}{3}G^* + K^*. \quad (4.31)$$

Für einen Vergleich mit den aus einer dynamisch-mechanischen Analyse erhältlichen Ergebnissen muss der komplexe Kompressionsmodul einzeln bestimmt und abgezogen werden. Wird die Wellengleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators mit dem komplexen Longitudinalwellenmodul verknüpft, lassen sich die mechanischen Materialeigenschaften auf die dem Ultraschall zugänglichen Größen zurückführen.

$$M^* = \frac{\rho c^2}{\left(1 - \frac{i\alpha c}{\omega}\right)^2} \quad (4.32)$$

$$M' = \frac{\rho c^2 \left(1 - \frac{\alpha^2 c^2}{\omega^2}\right)}{\left(1 + \frac{\alpha^2 c^2}{\omega^2}\right)^2} \quad (4.33)$$

$$M'' = \frac{2\rho c^2 \left(\frac{\alpha c}{\omega}\right)}{\left(1 + \frac{\alpha^2 c^2}{\omega^2}\right)^2} \quad (4.34)$$

$$\tan \delta = \frac{M''}{M'} = \frac{\frac{2\alpha c}{\omega}}{1 - \frac{\alpha^2 c^2}{\omega^2}} \quad (4.35)$$

In den Gleichungen 4.32 bis 4.35 werden die Longitudinalwellenmoduli M^* , M' und M'' sowie der Verlustfaktor $\tan \delta$ durch die Schallgeschwindigkeit c , den Dämpfungskoeffizienten α , die Dichte des Polymers ρ und die Frequenz der Schallwelle ω beschrieben. Die Schallgeschwindigkeit c lässt sich als Quotient aus der zurückgelegten Strecke Δx und der Laufzeit Δt berechnen (Abbildung 4.18). Nach Anregung eines Impulses durch den Sender werden am Empfänger multiple Echos beobachtet, deren Intensitäten jedoch mit Zunahme der zurückgelegten Strecke abnehmen, da Energie durch Absorption im Medium verloren geht. Da der Dämpfungskoeffizient des Schalldrucks (Gleichung 4.36) zwischen zwei aufeinanderfolgenden Echos ermittelt wird, muss bei dessen Berechnung zusätzlich das Durchqueren des Prüfkörpers berücksichtigt werden.

$$\alpha = \frac{1}{x_1 - x_2} \ln \left(\frac{A_2}{A_1} \right) \quad (4.36)$$

Dabei ist A_1 die Amplitude eines Echos und x_1 die dazugehörige zurückgelegte Strecke des Schalls. A_2 bezeichnet die Amplitude eines späteren Echos sowie x_2 die entsprechende Strecke. x_1 und x_2 können aus der Laufzeit der Echos ermittelt werden, während A_1 und A_2 direkt aus den aufgenommenen Oszillogrammen abzulesen sind.

$$E = \frac{c_L^2 \rho (2\nu^2 + \nu - 1)}{\nu - 1} \quad (4.37)$$

Der Elastizitätsmodul (Gleichung 4.37) kann durch die Schallgeschwindigkeit der Longitudinalwellen c_L sowie durch die Dichte und die Poissonzahl des Materials ermittelt werden [61].

4.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren sind in besonderem Maße von der Temperatur und Belastungsgeschwindigkeit abhängig. Das Werkstoffverhalten von Kunststoffen variiert von nahezu elastisch und spröde weit unterhalb der Glasübergangstemperatur über viskoelastisch und zäh oberhalb der Glasübergangstemperatur bis hin zu fast rein viskosem Verhalten bei hohen Temperaturen. Praktisch sind die Werkstoffeigenschaften von Polymeren jedoch zu jeder Zeit als viskoelastisch zu bezeichnen, da elastische und plastische Verhaltensweise immer in Kombination auftreten. Mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) ist es möglich diese mechanischen Eigenschaftsänderungen online nachzuverfolgen [62].

Im dynamischen Experiment wird der viskoelastische Prüfkörper einer periodischen meist sinusoidalen Beanspruchung unterworfen. Das Antwortsignal ist in diesem Falle eine phasenverschobene sinusförmige Deformationsschwingung. Der Phasenwinkel δ zwischen angelegter Spannung und resultierender Deformation ist im linear viskoelastischen Bereich von 0° bis 90° definiert. Bei einem Phasenwinkel von 0° wird die gesamte Energie des Deformationsprozesses elastisch gespeichert. Der Prüfkörper verhält sich wie ein idealer Festkörper. Bei einem Phasenwinkel von 90° dissipiert die gesamte Energie in Form von Wärme, der Prüfkörper besitzt die Eigenschaften einer idealen Flüssigkeit.

Die Messung kann entweder deformationskontrolliert oder spannungskontrolliert durchgeführt werden. Wird der Prüfkörper unter einer sinusförmigen Scherung deformiert, so ist die Deformation $\gamma(t)$ (Gleichung 4.39) in Abhängigkeit der Zeit t durch die Scheramplitude γ_0 und die Kreisfrequenz ω (Gleichung 4.38)

$$\omega = 2\pi \cdot f = \frac{2\pi}{T} \quad (4.38)$$

der Schwingung definiert. Der zeitliche Verlauf ergibt sich zu:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4.39)$$

Wird beispielsweise einen Prüfkörper mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi \cdot s^{-1}$ deformiert, erreicht die Scherung zweimal pro Sekunde ihr Maximum. Die Wiederholzeit oder Periode liegt in diesem

Fall bei $T = 1\text{s}$. Als Reaktion auf eine sinusoidale Deformation kann ein zeitverzögertes Spannungssignal beobachtet werden:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.40)$$

Die zeitliche Verzögerung wird durch die Phasenverschiebung φ ausgedrückt.

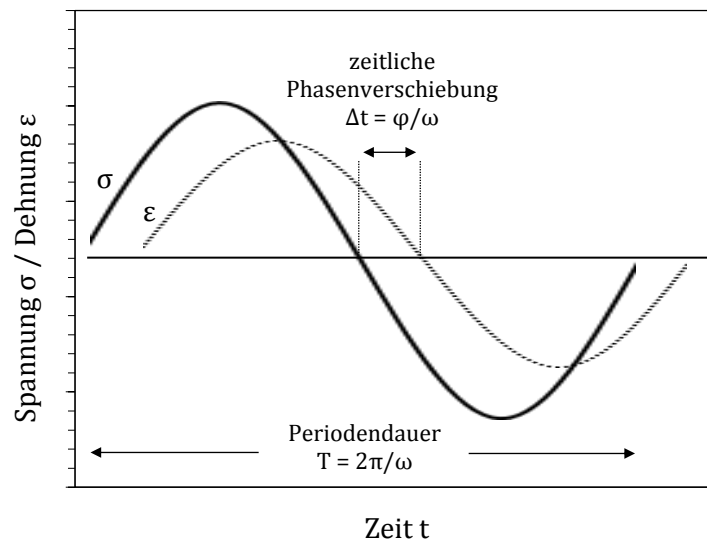


Abbildung 4.19: Die sinusförmige periodische Deformation ε der Probe als Reaktion auf die angelegte sinusoidale Belastungsspannung σ [63]

Zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines viskoelastischen Materials, wird der komplexe Modul G^* , im Falle der dynamisch-mechanischen Analyse der Schub- oder Schermodul, eingeführt. Dieser besitzt zwei Komponenten, den Speicher- und den Verlustmodul G' bzw. G'' (Gleichung 4.41 bis 4.43).

$$G^*(\omega) = G' + i \cdot G'' \quad (4.41)$$

mit

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \varphi \quad (4.42)$$

und

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \varphi \quad (4.43)$$

Zur Charakterisierung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polymeren stehen im Wesentlichen drei Verfahren zur Verfügung.

Bei der temperaturabhängigen Messung sind Frequenz und Deformations- oder Spannungsamplitude konstant, nur die Temperatur wird variiert. Üblicherweise wird der Prüfkörper unter eine Temperatur von -100 °C abgekühlt. Anschließend werden bei konstanter

Heizrate die Modulkurven bis zu Temperaturen von 100 °C bis 150 °C aufgezeichnet. Aus den Messergebnissen können polymerrelevante Parameter, wie die Glasübergangstemperatur, bei Kristallisationsprozessen die Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie bei Elastomeren der Temperaturbereich der Gummielastizität und der Übergang in den Fließbereich entnommen werden.

Bei der frequenzabhängigen Messung werden Temperatur und Deformation- oder Spannungsamplitude konstant gehalten. Meist wird die Messfrequenz logarithmisch erhöht. Typische Messbereiche beginnen bei 10⁻² Hz und enden aufgrund der apparativ begrenzten Maximalfrequenz bei höchstens 10³ Hz. Pro Frequenzdekade werden mehrere Messpunkte aufgenommen. Aus den frequenzabhängigen Messungen lassen sich Informationen über das Relaxationsverhalten von Polymerketten entnehmen. Darüber hinaus können dynamisch-mechanische Belastungen von Bauteilen nachgestellt und bewertet werden.

Die amplitudenabhängige Messung, bei der sowohl die Frequenz als auch die Temperatur gleich gehalten wird, wird vorzugsweise zur Beurteilung von gefüllten Elastomeren eingesetzt. Hierbei werden besonders die Charakterisierung der Polymer-Füllstoff- bzw. der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen sowie die Dispersion der Füllstoffe in der Polymermatrix in Betracht gezogen. Gestartet wird diese Messung üblicherweise bei kleinen Amplituden. Mit Erhöhung der Amplitude kann eine im Elastomer vorhandene Struktur, wie das Füllstoffnetzwerk, abgebaut werden. Dies zeigt sich in der Abnahme des Moduls mit steigender Deformationsamplitude, dem Payne-Effekt [64].

4.5 Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip

Bei dynamischen Scherexperimenten wird der Modul und damit die Retardations- und Relaxationszeit der Polymerketten, insbesondere von der Messfrequenz- und temperatur beeinflusst. Die Retardations- und Relaxationszeit nimmt bei tieferen Temperaturen ab, sodass die Messfrequenz erniedrigt werden muss, um G' und G'' konstant zu halten. Somit entsprechen die bei tieferen Temperaturen und niedrigeren Frequenzen gemessenen Moduli den Werten, die bei höheren Temperaturen aufgrund höherer Frequenzen ermittelt werden müssten. Da die Bestimmung hochfrequenter Deformationsvorgänge experimentelle jedoch nicht zugänglich ist, bedient man sich des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips [65, 66].

In der Praxis werden die frequenzabhängigen Materialfunktionen für verschiedene Temperaturen aufgenommen. Gelingt es die bei tieferen Temperaturen gemessenen Modulkurven durch Verschiebung zu höheren Frequenzen stetig an die bei höheren Temperaturen gemessene Kurve anzuschließen, so besteht in diesem Temperaturbereich ein funktioneller Zusammenhang zwischen Temperatur und Frequenz. Dieser wird durch die von Williams, Landel und Ferry (WLF) beschriebene empirische Beziehung (Gleichung 4.44) hergestellt.

$$\log(f) = \log(f_R) + \frac{c_1 \cdot (T - T_R)}{c_2 + (T - T_R)} \quad (4.44)$$

Die Parameter c_1 und c_2 dieser WLF-Gleichung beschreiben die Materialkonstanten die von der gewählten Referenztemperatur T_R abhängen. Aus der Frequenzverschiebung kann der Temperatur-Verschiebungsfaktor a_T mit

$$\log a_T = \log(f) - \log(f_R) \quad (4.45)$$

gebildet werden. Durch Linearisierung der WLF-Gleichung können die Materialkonstanten bestimmt werden. C_1 beschreibt die Steigung der Geraden, während c_2/c_1 aus dem Ordinatenabschnitt zu entnehmen ist.

$$\frac{(T - T_R)}{\log a_T} = \frac{(T - T_R)}{c_1} + \frac{c_2}{c_1} \quad (4.46)$$

Diese funktionalen Zusammenhänge gelten für Scherexperimente. Bei Dehnexperimenten wird der Elastizitätsmodul E anstatt des Schermoduls G ermittelt. E und G sind durch folgende Beziehung verbunden:

$$E = 3 \cdot G \quad (4.47)$$

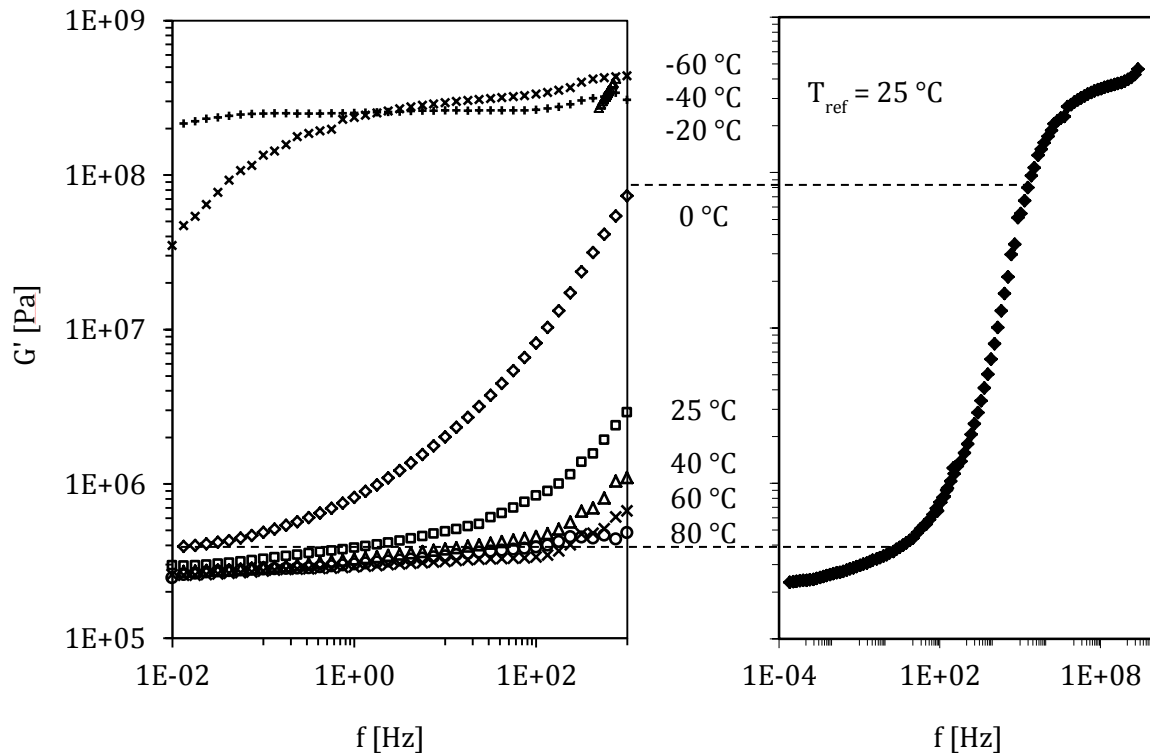


Abbildung 4.20: Masterkurve von SBR (VSL 4526-0 HM), entwickelt durch horizontale Verschiebung des G' -Moduls entlang der Frequenzachse, G' -Modul wurde experimentell bei verschiedenen Temperaturen ermittelt

Eine äquivalente Formulierung der WLF-Gleichung ergibt sich [57, 58], wenn die Parameter c_1 , c_2 und a_T durch die Ausdrücke (Gleichung 4.48 bis 4.50)

$$c_1 = \frac{\Delta E}{R \cdot (T_R - T_{VF})} \quad (4.48)$$

$$c_2 = (T_R - T_{VF}) \quad (4.49)$$

$$\log a_T = \log \left(\frac{f}{f_0} \right) \quad (4.50)$$

ersetzt werden. Aus dieser Umformung resultiert die Vogel-Fulcher-Tammann-Beziehung [67], mit der sich ebenfalls ein direkter Zusammenhang zwischen Messfrequenz und Messtemperatur herstellen lässt (Gleichung 4.51).

$$f = f_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{R \cdot (T - T_{VF})}} \quad (4.51)$$

Die Parameter f_0 und ΔE beschreiben die Grenzfrequenz sowie die Aktivierungsenergie, die sich bei unendlich hohen Temperaturen ergeben und sind für die meisten Polymere im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. R bezeichnet in diesem Zusammenhang die ideale Gaskonstante und mit einem Wert von $8,3144 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ festgelegt. Die Vogel-Fulcher-Temperatur T_{VF} ist polymerspezifisch und gibt die Temperatur an, bei der die Zeit der im Polymer ablaufenden Relaxationsvorgänge gegen unendlich läuft.

5 Kalibration der quantitativen Rasterkraftmikroskopie

5.1 Einführung

Da häufig die gemessenen Frequenzverschiebungen und zu erwartenden Elastizitätsmoduli der einzelnen Probenkomponenten nicht den vorgegebenen linearen oder polynomischen Zusammenhängen unterliegen, sind mit den genannten Kalibrierfunktionen meist nur Annäherungen an die realen Probensteifigkeiten möglich. Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher die Entwicklung einer Funktion für Kautschuksysteme auf Basis des Snoddon Modelles zu verfolgen, die spezifische Elastizitätsinformationen über alle in einer Probe befindlichen Komponenten liefert.

5.2 Materialien

Um die quantitative Messtechnik für ein breites Anwendungsfeld nutzbar zu machen, werden verschiedenste Materialien untersucht, deren Elastizitätsmoduli sich über einen weiten Größenbereich erstrecken. Dadurch können die Eigenschaften aller Bestandteile eines Polymer-Füllstoff-Systems ermittelt werden, die meist aus viskoelastischen Matrices und hochelastischen Beimischung bestehen.

Elastomere wie Kautschuke besitzen niedrige Moduli von wenigen MPa und besonders hohe Dehnbarkeiten. Die Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Polymeren wie Thermoplaste deckt den Übergangsbereich der Kalibrationskurve mit Moduli im MPa- bis GPa-Bereich ab. Für eine Korrelation der Eigenschaften im hochelastischen GPa-Bereich werden die Frequenzverschiebungen und Elastizitäten von Feststoffen wie Metallen oder Quarz ermittelt.

Als Vertreter der Elastomere werden der Naturkautschuk Defo 1000 (NR, TSR, Malaysia), die 1,4-cis-Polybutadien-Kautschuke Buna CB 24 und Buna CB 22 (BR) sowie der Styrol-Butadien-Kautschuk VSL 4526-0 HM (SBR) der Arlanxio Deutschland GmbH ehemals Lanxess Deutschland GmbH untersucht. Die Butadien-Kautschuke Buna CB 24 und Buna CB 22 unterscheiden sich im Verzweigungsgrad der Molekularstruktur. Es handelt sich jeweils um ein Vulkanisat mit individueller Zusammensetzung (Tabelle 5.1).

Die Polymere Low-density Polyethylen (LDPE), Polypropylen (PP), Polycarbonat (PC), Polyoxymethylen (POM), Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Styrolacrylnitril (SAN) sind reine, kommerziell erhältliche Thermoplaste ohne Zusätze von UV-Stabilisatoren oder Flammschutzmitteln.

Als Material mit bekannten und stabilen Eigenschaften wird Quarz (SiO_2) häufig zur Kalibration eingesetzt. Bei den untersuchten Metallen und Halbmetallen Indium (In), Blei (Pb), Aluminium (Al), Silizium (Si) und Kupfer (Cu) handelt es sich um Standards mit nahezu hundertprozentiger Reinheit.

Zusammensetzung	NR (Defo 1000) [phr]	BR (Buna CB 24) [phr]	BR (Buna CB 22) [phr]	SBR (VSL 4526-0 HM) [phr]
NR (Defo 1000)	100	0	0	0
BR (Buna CB 24)	0	100	0	0
BR (Buna CB 22)	0	0	100	0
SBR (VSL-4526-0-HM)	0	0	0	100
ZnO	4	4	4	4
Vulkacit CZ/EGC	1,4	1,4	1,4	1,4
Edenor C 18 98-100	3	3	3	3
Rhenogran IS 60-75	2	2	2	2

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der untersuchten Kautschukproben

5.3 Untersuchungsmethoden

5.3.1 Quantitative Rasterkraftmikroskopie

Die rasterkraftmikroskopischen Messungen werden mit dem Cypher S (Asylum Research, Oxford Instruments Company) durchgeführt. Die Federkonstante der aus Stabilitätsgründen der AFM-Messung verwendeten AC160TS Cantilever (Olympus) liegt bei $C \sim 26$ N/m, die Resonanzfrequenzen bei $f_1 \sim 300$ kHz bzw. $f_2 \sim 1800$ kHz. Die Messsonde besitzt eine tetraedrische Form mit einem Spitzenendradius von $R \sim 10$ nm. Vor jeder Messung werden Federkonstante und Resonanzfrequenzen individuell bestimmt. Um eine statistische Aussage über den Einfluss der jeweiligen Probenelastizität auf die gemessene Frequenzverschiebung Δf_2 machen zu können, werden mindestens zehn $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ Aufnahmen mit einer rechnerischen Auflösung von $4,88$ nm pro Pixel ausgewertet.

Neben dem Elastizitätsmodul E' kann der Loss Tangens über die Amplituden- und Phasenverschiebung (Gleichung 4.20) der ersten Resonanzschwingung f_1 quantifiziert werden. Zu berücksichtigen ist, dass der auf diese Weise ermittelte Energiequotient nicht dem zuvor beschriebenen Modul zugeordnet werden kann, da die Bestimmung beider Materialeigenschaften an unterschiedliche Messfrequenzen geknüpft ist. Im Allgemeinen ist mit steigender Frequenzverschiebung eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls zu erwarten.

Vor jeder Untersuchung werden die Proben zur Befestigung in einen Halter eingespannt. Viskoelastische Polymere benötigen zur Vermeidung von Präparationsartefakten einen Anschnitt im Tieftemperaturmikrotom bei -190 °C mittels Diamantklinge. Für die Analyse von Werkstoffen mit höheren Härtegraden ist eine umfangreiche Vorbereitung meist nicht notwendig. Zum Teil genügt ein Anschnitt im Raumtemperaturmikrotom.

5.3.2 Nanoindentation

Durch eine geeignete Wahl des Prüfkörpers kann bei Nanoindentationsverfahren mit sehr kleinen Lasten gearbeitet werden. Für den experimentellen Vergleich wird die am häufigsten eingesetzte Berkovich-Pyramide verwendet. Diese dreiseitige Pyramide weist eine vergleichbare Form wie die rasterkraftmikroskopische Messspitze auf.

Die Kraftaufbringung erfolgt bei den durchgeführten Indentationsexperimenten elektrostatisch (Hysitron Triboscope, Digital Instruments) [56]. Die Härte und Elastizität des Probenmaterials werden mit einer trapezförmigen Belastungsfunktion bestimmt. Dabei wird die Maximalkraft von 400 μN über einen Zeitraum von 5 s kontinuierlich aufgebaut. Anschließend folgt ein Haltesegment von 20 s, um eventuelle Kriechprozesse zu studieren. Die Entlastung der Oberfläche verläuft ebenfalls sukzessiv über eine Zeitspanne von 5 s. Daher spricht man bei diesem Verfahren von einer quasi-statischen Materialprüfung mit einer Messfrequenz von $\sim 0,1$ Hz. Für die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit werden zwei Messungen mit jeweils 16 Indents in Form einer 4 x 4 Matrix auf einem 40 μm x 40 μm Messfeld durchgeführt. Die Kontaktsteifigkeit zwischen Elastomeroberfläche und Indentspitze wird durch die Steigung der Entlastungskurve im Bereich zwischen Maximalkraft und 50 % der maximalen Kraft bestimmt. Durch eine höhere Übereinstimmung der angelegten Tangente mit dem Verlauf der Entlastungskurve bei der Materialprüfung der härteren Werkstoffe, kann die Kontaktsteifigkeit aus dem Bereich der Maximalkraft und 30 % der maximalen Kraft ermittelt werden.

5.3.3 Ultraschallspektroskopie

Die Ultraschallspektroskopie bietet für die Bestimmung von Werkstoffelastizitäten den Vorteil einer zerstörungsfreien Prüfmethode. Die Abmessungen der Prüfkörper sind dabei unerheblich für die Genauigkeit der Messergebnisse. Untersucht werden die drei Kautschuke NR (Defo 1000), BR (Buna CB 24) und SBR (VSL 4526-0 HM) sowie die Thermoplaste Polycarbonat (PC), Polyoxymethylen (POM) und Polymethylmethacrylat (PMMA) mittels Geschwindigkeitsmessung longitudinaler Schallwellen. Die Messungen werden mit einem Digital Oszilloskop DL 1740E der Firma Yokogawa und den zur Verfügung stehenden 5000 kHz-Pulser/Receiver-Sonden der Firma Olympus durchgeführt. Um die Reaktionszeit von Sender und Empfänger berücksichtigen zu können, wird vor Versuchsbeginn die Laufzeit in direkter Kopplung der beiden Messsonden notiert. Anschließend werden die Ultraschallsonden mit Hilfe eines Kontaktgels an die gegenüberliegenden Seiten der quaderförmigen Prüfkörper gekoppelt. Im Oszillogramm kann die Laufzeit t zwischen Aussendung des Impulses und Auftreffen des Signales dargestellt werden. Bei der Berechnung des Elastizitätsmoduls wird für Polyoxymethylen ebenfalls eine Poissonzahl von $\nu=0,4$ angesetzt.

5.3.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Da Polymere in der Praxis zumeist frequenzabhängig deformiert werden, bedient man sich immer häufiger der Ermittlung des Bauteilverhaltes durch oszillatorische Messungen. Für die Elastomere NR (Defo 1000), BR (Buna CB 24) und SBR (VSL 4526-0 HM) wird der experimentelle Zusammenhang zwischen Frequenz, Temperatur und mechanischen Eigenschaften aus Schubmodulmessungen bestimmt, welche sich zu Korrelationszwecke in

Elastizitätsmoduli und Loss Tangens umformen lassen. Für diese Messungen werden die Rohpolymere unter erhöhtem Druck und Temperatur in 2 mm dicke Platten gepresst. Aus den Pressplatten werden für jede Messung zwei zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 6 mm ausgestanzt. Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen werden mit einer Mettler Toledo DMA durchgeführt. Die Modulation der simulierten Belastungsfrequenz ist aufgrund apparativ nicht zugänglicher Messbereiche nicht möglich, jedoch lassen sich die mechanischen Eigenschaften mittels der Anwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips extrapolieren. Daher werden die Masterkurven mit Hilfe des Programms BBS Win (Lanxess Deutschland GmbH) [68] berechnet.

Zunächst wird die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des komplexen Schubmoduls bzw. des Verlustfaktors bei konstanten Frequenzen durchgeführt. Dazu werden die Rohpolymere auf eine Temperatur von $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt. Die Moduli der verschiedenen Elastomere werden anschließend bei Frequenzen von 1 Hz, 10 Hz und 100 Hz und einer Heizrate von $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ registriert. Beendet werden die Messungen bei einer Temperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Frequenzen sind hoch genug, um die Änderung der Temperatur während der Messung zu vernachlässigen und tief genug, damit apparativ bedingte Resonanzen vermieden werden können [62].

Die Kautschuke werden anschließend auf eine Temperatur von rund $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. In $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ Intervallen wird jeweils der komplexe Schubmodul in einer frequenzabhängigen Messung von 0,01 Hz bis 1000 Hz bei konstanter Temperatur erfasst. Bei Temperaturen größer $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden die Temperaturintervalle auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Die Endtemperatur aller Messungen beträgt $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Quantitative Rasterkraftmikroskopie

Die Tabelle 5.2 zeigt eine Auflistung der gemessenen Loss Tangens und Frequenzverschiebungen der untersuchten Materialien.

Der Naturkautschuk besitzt bei einer Messfrequenz von $\sim 300\text{ kHz}$ einen sichtbar höheren Loss Tangens von $1,8 \pm 0,3$ im Vergleich zu den Butadien- und Styrol-Butadien-Kautschuken. Die Werte der synthetischen Kautschuke liegen in einer ähnlichen Größenordnung von 0,6 bis 0,8, sodass eine Differenzierung der Typen allein aufgrund des Loss Tangens nur begrenzt möglich ist. Mit Abnahme des materialspezifischen Verlustfaktors nähern sich die Anregungs- und Resonanzsignale an. Theoretisch wird die Auflösungsgrenze dieses quantitativen Verfahrens bei hochelastischen Materialien mit niedrigen Verlustfaktoren von $\tan \delta \leq 0,01$ erreicht. Praktisch erschwert jedoch die Detektion der Kurven sowie das Eigensignal des Cantilevers bereits bei Werten um 0,1 die Auswertung des Loss Tangens.

Die Butadien-Kautschuke Buna CB 24 und Buna CB 22 zeigen die niedrigste Verschiebung der zweiten Resonanzfrequenz von $\sim 170\text{ Hz}$ und $\sim 150\text{ Hz}$ auf. Gleichzeitig erwirkt der Styrol-Butadien-Kautschuk eine deutlich höhere Frequenzverschiebung von $\sim 630\text{ Hz}$. Mit einer Verschiebung über 10000 Hz besitzen Aluminium, Silizium und Kupfer den größten Einfluss auf die Anregungsfrequenz.

Material	Δf_2 [Hz]	$\tan \delta$ [-]
NR (Defo 1000)	269 ± 53	$1,8 \pm 0,3$
BR (Buna CB 24)	166 ± 16	$0,8 \pm 0,1$
BR (Buna CB 22)	152 ± 17	$0,6 \pm 0,1$
SBR (VSL 4526-0 HM)	629 ± 80	$0,7 \pm 0,1$
LDPE	1386 ± 200	$0,5 \pm 0,1$
PP	1559 ± 284	$0,4 \pm 0,0$
PC	2785 ± 256	$0,7 \pm 0,0$
POM	3161 ± 237	$0,5 \pm 0,1$
PS	3624 ± 257	$0,5 \pm 0,1$
PMMA	3716 ± 509	$0,4 \pm 0,1$
SAN	3450 ± 172	$0,5 \pm 0,1$
In	4078 ± 400	$0,4 \pm 0,1$
Pb	6600 ± 1089	$0,3 \pm 0,0$
SiO ₂	8670 ± 876	$0,2 \pm 0,0$
Al	10175 ± 285	$0,3 \pm 0,0$
Si	10505 ± 1712	$0,1 \pm 0,0$
Cu	11445 ± 286	$0,1 \pm 0,0$

Tabelle 5.2: Auflistung der rasterkraftmikroskopisch gemessenen Loss Tangens $\tan \delta$ mit entsprechender Abweichungen $\Delta(\tan \delta)$ bei der Messfrequenz f_1 sowie der Frequenzverschiebungen Δf_2 mit der Abweichungen $\Delta(\Delta f_2)$ aller untersuchten Materialien

Die Ursache für die hohen Frequenzverschiebungen und Loss Tangens der Kautschuke ist die starke Frequenzabhängigkeit der viskoelastischen Materialien. Tritt die Messspitze mit der Probenoberfläche in Kontakt, überträgt sich die Schwingung der Sonde auf das Material. Diese Schwingung wird in Form von Energie während des Kontaktes in einem kleinen Bereich des Volumens unter der Spitze gespeichert. Diese gespeicherte Energie führt zur Eigenvibration des Probenvolumens. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Moleküle des angeregten Probenmaterials im gleichen Schwingungszustand wie der Resonanzschwingung des Cantilevers befinden. Die Oberfläche des Probenmaterials schwingt in Phase mit dem Cantilever, jedoch bleibt ihre Ausbreitung begrenzt. Während der Annäherung des Cantilevers wird die Schwingung des Probenvolumens unter der Spitze gehemmt. Bei Entfernung der Messspitze wird die Volumenbewegung der Moleküle stärker. Da die Ketten des BR im Vergleich zum SBR ein geringeres Volumen besitzen, ist ihre räumliche Oszillation größer.

5.4.2 Nanoindentation

In der Abbildung 5.1 sind exemplarisch die variierenden Indentationskurven des Natur- und Synthesekautschuks (Defo 1000 und Buna CB 24), von Polycarbonat (PC) sowie von Quarz (SiO_2) zu erkennen.

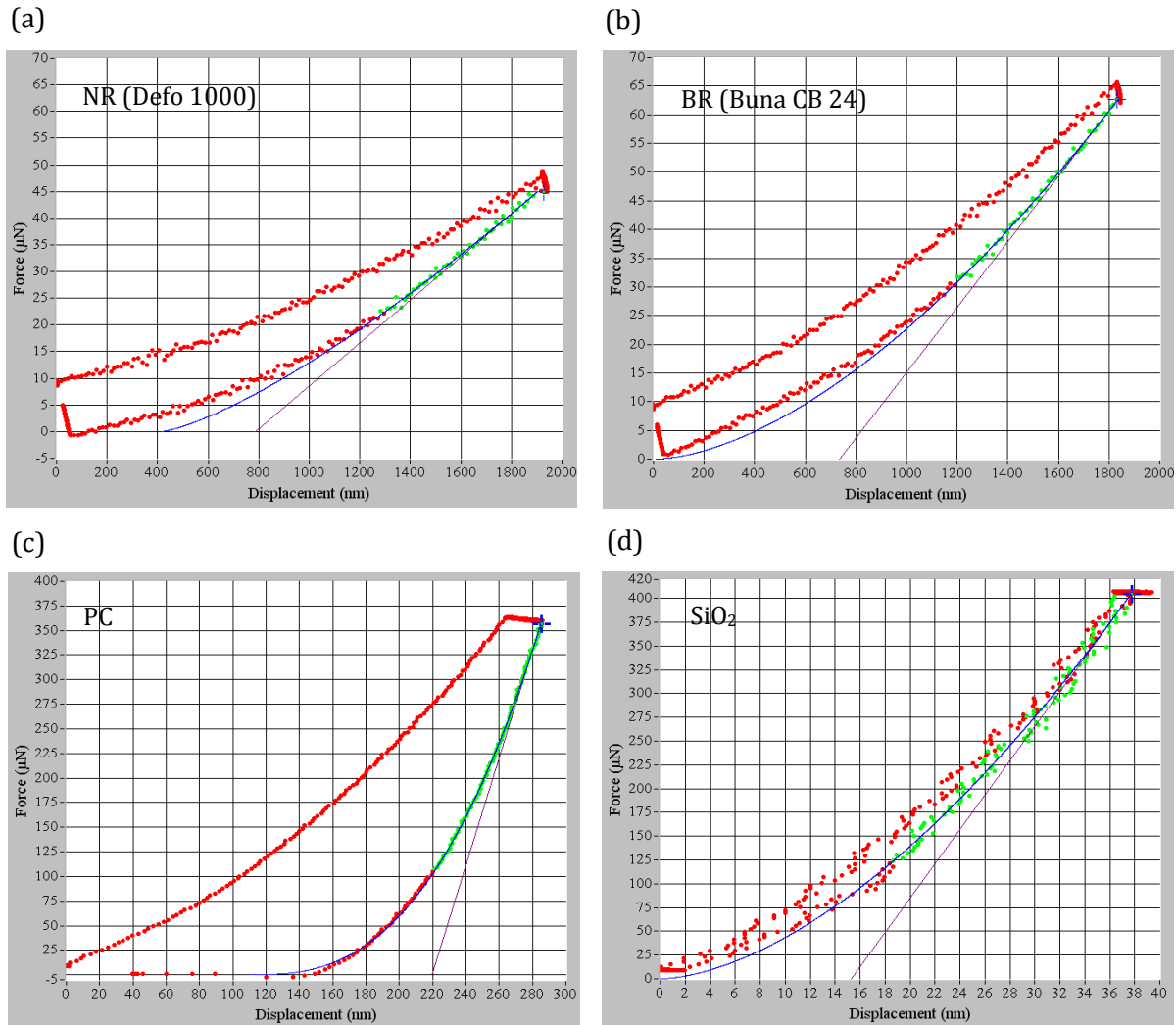


Abbildung 5.1: Kraft-Eindringkurve (a) des Naturkautschuks (Defo 1000), (b) des Butadien-Kautschuks (Buna CB 24) sowie von (c) Polycarbonat (PC) und (d) Quarz (SiO_2) mit der an die Entlastungskurve angelegten Tangente zur Bestimmung der Kontaktsteifigkeit

Die geringe Differenz zwischen Belastungs- und Entlastungsast bei der Materialprüfung der Kautschuke, ist auf eine begrenzte verbleibende plastische Verformung aufgrund der Rückfederung des verdrängten Materials zurückzuführen. Die große Diskrepanz zwischen Eindring- und Rückzugskurve bei dem Indentationsexperiment von Polycarbonat lässt auf eine Verformungsverfestigung des Materials schließen, welche einen bleibenden plastischen Eindruck zur Folge hat. Quarz verhält sich bei der Härteprüfung fast vollkommen elastische, sodass beide Kurven parallel verlaufen.

In der Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse aller untersuchten Materialien aufgelistet. Die Elastizitätsmoduli der Kautschuke liegen bei einer Messfrequenz von 0,1 Hz und Raumtemperatur unter 10 MPa.

Material	E' [MPa]	ν [-]
NR (Defo 1000)	$3,6 \pm 0,1$	0,499
BR (Buna CB 24)	$5,0 \pm 0,2$	0,499
BR (Buna CB 22)	$4,9 \pm 0,5$	0,499
SBR (VSL 4526-0 HM)	$3,6 \pm 0,1$	0,499
LDPE	180 ± 11	0,40
PP	850 ± 32	0,40
PC	2000 ± 38	0,40
POM	2700 ± 60	0,40
PS	2700 ± 71	0,40
PMMA	2900 ± 32	0,40
SAN	2900 ± 58	0,40
In	10000 ± 1100	0,45
Pb	14000 ± 1300	0,45
SiO ₂	61000 ± 4500	0,20
Al	61000 ± 6000	0,35
Si	110000 ± 9100	0,06
Cu	110000 ± 11000	0,35

Tabelle 5.3: Auflistung der mittels Nanoindentation bestimmten Elastizitätsmoduli E' und Abweichungen $\Delta(E')$ der untersuchten Materialien [69, 70]

5.4.3 Ultraschallspektroskopie

In der Abbildung 5.2 sind exemplarisch die Oszillogramme der Laufzeitmessungen des Butadien-Kautschuks BR (Buna CB 24), von Polycarbonat (PC) sowie von Polymethylmethacrylat (PMMA) dargestellt.

Die Messergebnisse für die Bestimmung der Ultraschalllaufzeiten sind in der Tabelle 5.4 aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass das Ultraschallsignal bei der Untersuchung der Polymere mit einem größeren Kettenquerschnitt bereits nach kurzen Strecken nicht mehr auswertbar ist. Durch die große Styrol-Seitengruppe absorbieren die Polymerketten des SBR den höchsten Anteil des Schallimpulses. Die Phenylringe des Polycarbonats hemmen ebenfalls die Weiterleitung des Signals. Aus diesem Grund werden zur Vergleichbarkeit der

Untersuchungsergebnisse die Schallgeschwindigkeiten und Dämpfungskoeffizienten aus den Werte der ersten und zweiten Laufzeitmessung bestimmt.

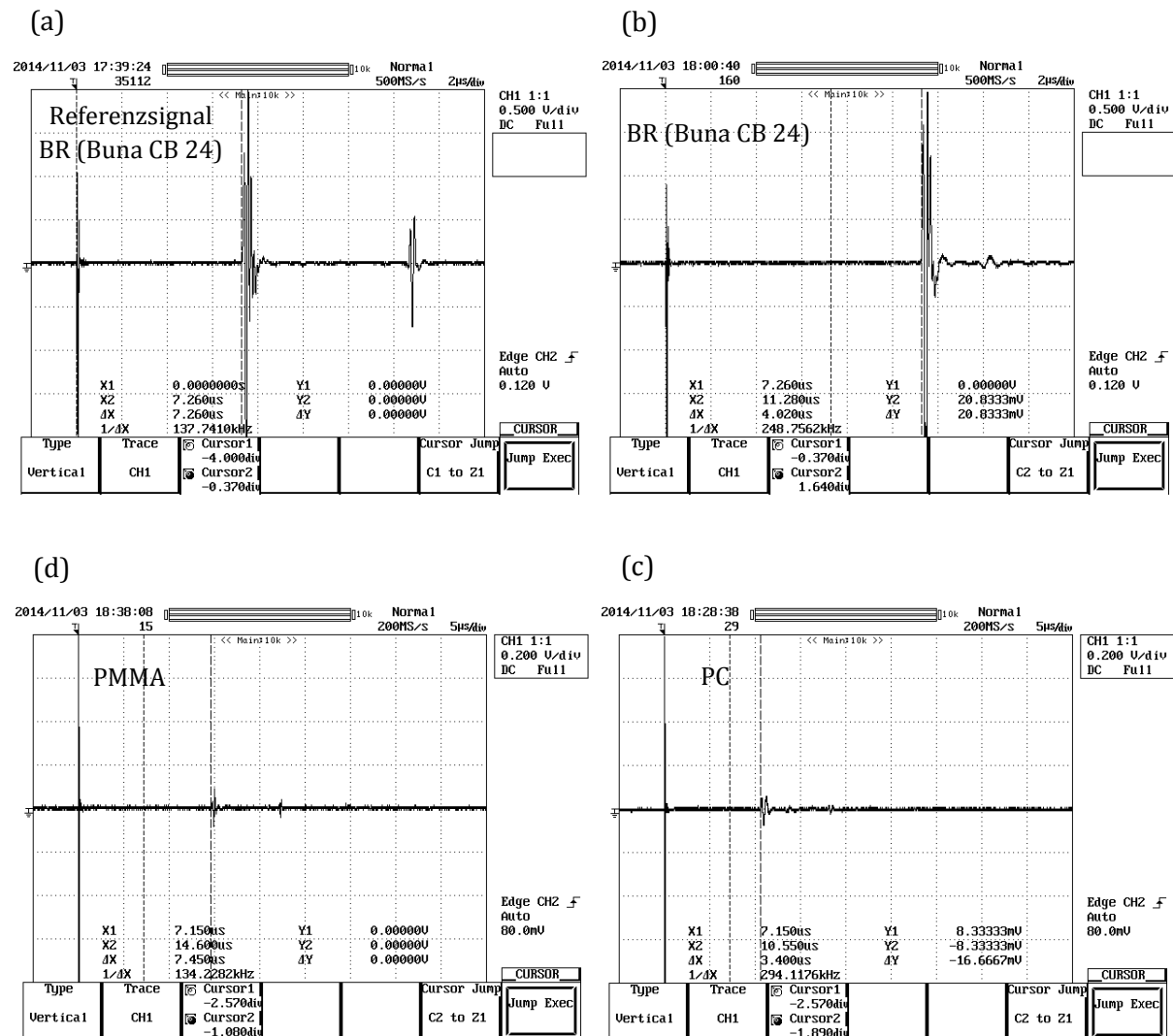


Abbildung 5.2: Oszillogramme der Laufzeitmessungen (a, b) des Butadien-Kautschuks (Buna CB 24), (c) des Polycarbonats (PC) und (d) des Polymethylmethacrylats (PMMA), jeweils nach zurückgelegter Strecke x_1

In Tabelle 5.5 sind die berechneten Ergebnisse der mechanischen Eigenschaften für die untersuchten Thermoplaste und Kautschuke aufgelistet. Hier fällt der funktionelle Zusammenhang zwischen der Schallgeschwindigkeit und der berechneten Moduli auf.

Für den Butadien-Kautschuk Buna CB 24 wird ein Elastizitätsmodul von ~ 14 MPa, für den Styrol-Butadien-Kautschuk ein Modul von ~ 19 MPa bestimmt. Die hohe Ähnlichkeit der ermittelten Moduli lässt auf ein unzureichendes Auflösungsvermögen des Verfahrens in diesem Bereich schließen. Nur geringfügige Messschwankungen nehmen einen relativ großen Einfluss auf die Datenauswertung. Zusätzlich wird die Berechnung der Kautschukelastizität stark von der eingesetzten Querkontraktionszahl beeinflusst. Die Elastizitätsbestimmung der Thermoplaste bleibt durch den Ansatz eines Werten von $\nu = 0,40$ von diesem Effekt unberührt.

Material	φ [g/cm ³]	x [mm]	t [μs]	Δt [μs]	A [V]
NR (Defo 1000)	0,92	0,0	7,15	0,0	0,0
		6,0	11,05	3,9	0,59
		12,0	14,95	7,8	0,32
		18,0	18,40	11,25	0,15
BR (Buna CB 24)	0,91	0,0	7,26	0,0	0,0
		6,0	11,28	4,02	1,93
		12,0	15,14	7,88	0,59
		18,0	18,90	11,75	0,55
SBR (VSL 4526-0 HM)	0,95	0,0	7,15	0,0	0,0
		6,0	10,55	3,4	0,06
		12,0	13,85	6,7	0,009
		0,0	7,26	0,0	0,0
PC	1,20	7,8	10,74	3,48	0,375
		15,6	14,30	7,04	0,114
		0,0	7,15	0,0	0,0
POM	1,41	10,7	11,70	4,55	0,241
		21,4	16,30	9,15	0,06
		0,0	7,15	0,0	0,0
PMMA	1,18	20,0	14,60	7,45	0,09
		40,0	21,22	14,07	0,045

Tabelle 5.4: Auflistung der Messergebnisse für die Bestimmung der Ultraschalllaufzeiten in verschiedenen Polymeren

Insbesondere Kautschuke absorbieren den höchsten Anteil des Schallsignals, da die Molekülketten ihre Gestalt und Lage nicht unmittelbar an neue Spannungs- und Dehnungszustände, welche durch die Schallwellen verursacht werden, anpassen können. Es tritt eine elastische Nachwirkung als Relaxationsprozess auf.

Die Auswertung der Loss Tangens aus US-Messungen zeigt eine geringe Vergleichbarkeit mit den Werten der AFM-Untersuchung. Zwar tendieren die ultraschallspektroskopischen Ergebnisse der Thermoplaste, des BR und des SBR wie die der rasterkraftmikroskopischen Werte zu niedrigen Verlustfaktoren, liegen jedoch in einer deutlich geringeren Dimension vor. Für den NR werden hingegen gegenläufige Ergebnisse mit $\tan \delta_{NR, AFM} = 1,8$ und $\tan \delta_{NR, US} = 0,1$ erzielt.

Material	c_L [m/s]	α [m ⁻¹]	M' [MPa]	M'' [MPa]	$\tan \delta$ [-]	E' [MPa]
NR (Defo 1000)	1630	102	2512	167	0,1	15
BR (Buna CB 24)	1552	198	2247	277	0,1	14
SBR (VSL 4526-0 HM)	1818	316	3183	742	0,2	19
PC	2216	153	5865	797	0,1	2737
POM	2334	130	7684	938	0,1	3586
PMMA	2840	35	9511	375	0,0	4438

Tabelle 5.5: Auflistung der berechneten materialabhängigen Schallgeschwindigkeiten c_L , Dämpfungskoeffizienten α , Longitudinalwellenmoduli M' und M'' sowie des Loss Tangens $\tan \delta$ und der Elastizitätsmoduli E

Anhand der Messergebnisse zeigt sich, dass die Ultraschallspektroskopie besonders ein Verfahren für die Quantifizierung der mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten und härteren Werkstoffen bietet. Aufgrund der Stabilität dieser Polymere ist nicht von einer signifikanten Änderung der Verhaltensweisen im Bereich der Messfrequenzen von 1800 kHz und 5000 kHz auszugehen, sodass die durchgeführten rasterkraftmikroskopischen und ultraschallspektroskopischen Untersuchungen korreliert werden können. Ein großer Vorteil dieser Technik ist die einfache experimentelle Durchführung, sowie die wenig komplexe Auswertung und die hohe Reproduzierbarkeit der Messdaten.

5.4.4 Dynamisch-mechanische Analyse

Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen exemplarisch das Ergebnis der dynamisch-mechanischen Analyse an Styrol-Butadien-Kautschuk.

Wie zu erwarten, steigt die Glasübergangstemperatur mit Erhöhung der Messfrequenz, während der $\tan \delta_{\max}$ im Allgemeinen leicht absinkt (Tabelle 5.6). Anhand der kontinuierlich verlaufenden Kurvenentwicklung ist eine Kristallisation im betrachteten Temperaturbereich bei keiner Probe nachzuweisen. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur kann die Temperaturlage der Maxima der Verlustmoduli oder Verlustfaktoren verwendet werden.

Aus den Einzelmessungen über der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen wurden durch Frequenzverschiebung Masterkurven erzeugt. Als Referenztemperatur wurde 25 °C gewählt.

Von Polybutadien kann nur der Ansatz einer Masterkurve erstellt werden (Abbildung 5.5 und 5.6), da aufgrund des hohen cis-1,4-Gehaltes und der damit verbundenen Stereoregularität der Polymerketten, Kristallisationsprozesse auftreten, die die Relaxation der Moleküle im Bereich des Glasübergangs beeinflussen. Dieses Phänomen tritt häufig bei niedrigen Abkühl- oder Aufheizraten auf. Die Abkühlrate vor Beginn der Messung ist so hoch, dass die Probe während der Abkühlung nicht kristallisieren kann und bei Messbeginn amorph vorliegt. Durch das wesentlich langsamere Aufheizen und Temperaturhalten bei Durchführung des Frequenzsweeps tritt jedoch die Kristallisation der Probe ein. Dies stellt sich in der frequenzabhängigen

Darstellung durch einen vertikalen Versatz in den Messkurven der mechanischen Eigenschaften dar, sodass eine Horizontalverschiebung der weiteren Messdaten nicht sinnvoll möglich ist.

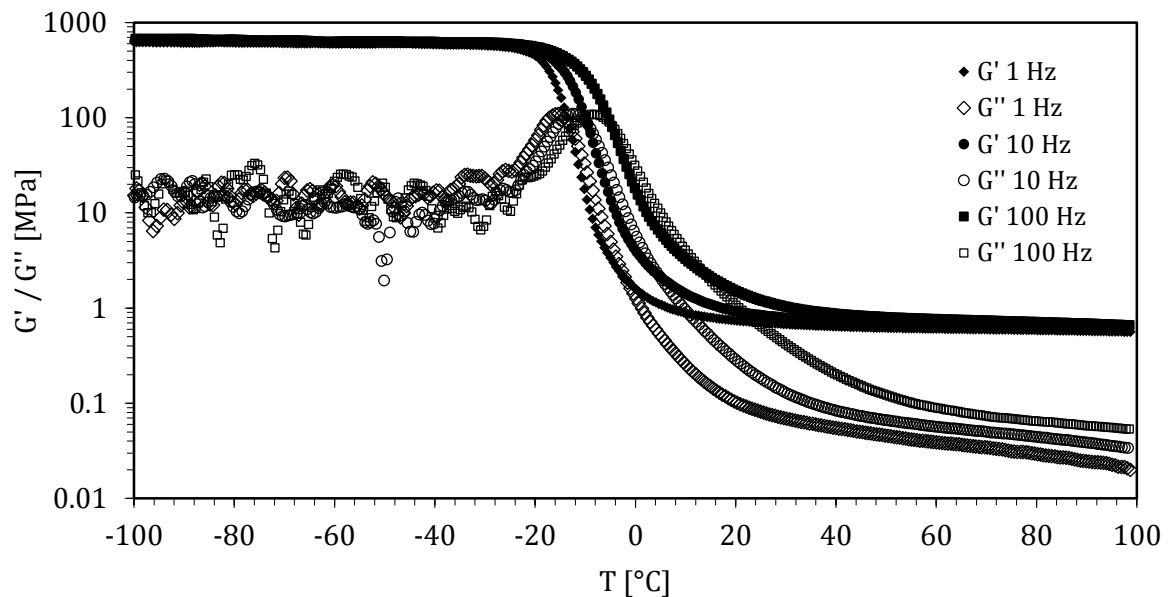


Abbildung 5.3: Dynamisch-mechanische Analyse des SBR (VSL 4526-0 HM), Schubmoduli G' und G'' in Abhängigkeit der Frequenz

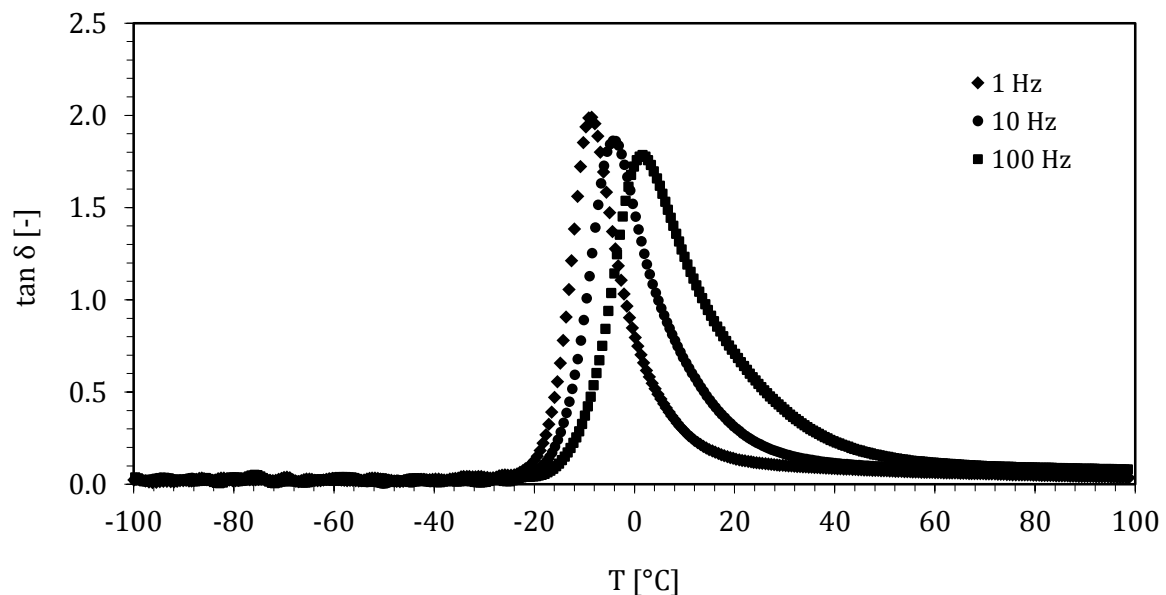


Abbildung 5.4: Dynamisch-mechanische Analyse des SBR (VSL 4526-0 HM), Loss Tangens $\tan \delta$ in Abhängigkeit der Frequenz

Die DMA- und AFM-Ergebnisse zeigen bei vergleichbarer Frequenz eine hohe Übereinstimmung. Die Reihung der Messwerte korreliert mit der Beweglichkeit der Kettensegmente. Je mehr der Querschnitt der Hauptkette durch Modifizierung von Seiten- oder Endgruppen zunimmt, desto niedriger sind die Vernetzungsdichte des Polymers sowie die Anzahl ausgebildeter

Entanglements. Dadurch sinkt die Festigkeit des Polymers. Zusätzlich wird das Relaxationsvermögen der Molekülketten erschwert. Dies führt bereits bei vergleichsweise niedrigen Belastungsfrequenzen zu einer glasartigen Erstarrung der Elastomerketten. Der Styrol-Butadien-Kautschuk weist dementsprechend gegenüber dem Natur- und Butadien-Kautschuk die höchsten Verlust- und Speichermoduli im Hochfrequenzbereich (z. B. 1800 kHz) auf.

Elastomer	Frequenz [Hz]	T _g [°C]	tan δ_{\max} [-]
NR (Defo 1000)	1	-47,4	2,5
	10	-43,1	2,4
	100	-39,0	2,2
BR (Buna CB 24)	1	-83,0	0,2
	10	-80,6	0,2
	100	-74,1	0,2
SBR (VSL 4526-0 HM)	1	-8,48	2,0
	10	-4,20	1,9
	100	1,65	1,8

Tabelle 5.6: Frequenzabhängige Glasübergangstemperaturen T_g und maximaler Loss Tangens tan δ_{\max} der untersuchten Elastomere

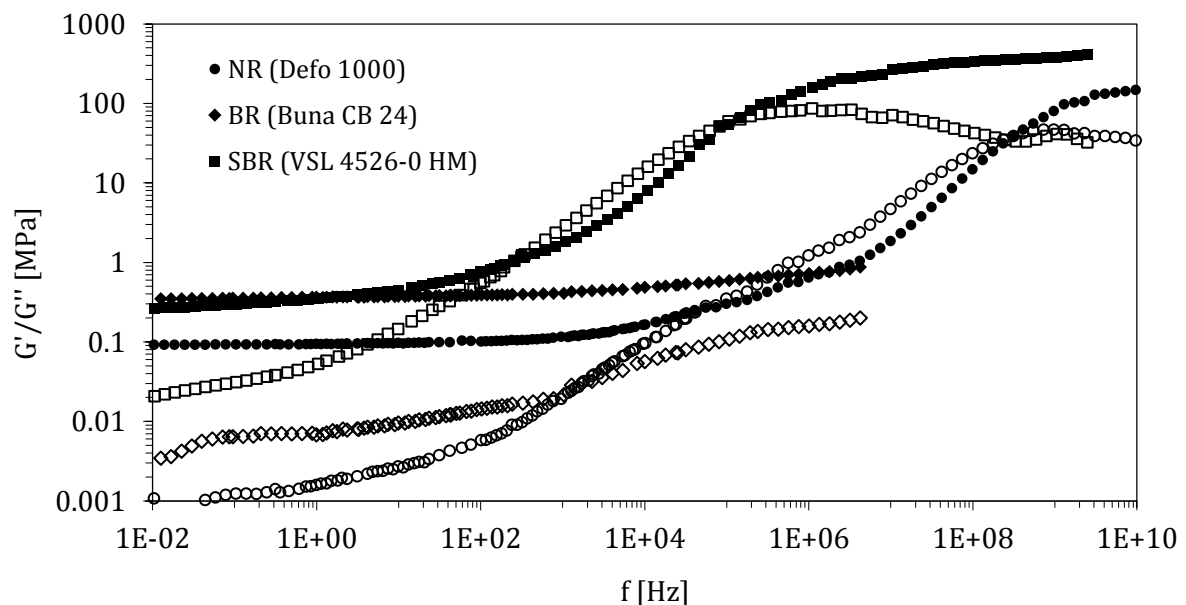


Abbildung 5.5: Schubmodul-Masterkurven der Kautschuke BR (Buna CB 24), NR (Defo 1000) und SBR (VSL 4526-0 HM), Referenztemperatur 25 °C

Da bei einer Messfrequenz von 300 kHz zur Bestimmung des Loss Tangens die Übergangstemperatur bereits überschritten ist, befindet sich der SBR im Glaszustand, sodass die Molekülketten nur zu einer geringfügigen elastischen Verformung fähig sind. Der Verlustfaktor sinkt in diesem Bereich, da das Polymer die beaufschlagte Energie bis zum Bruch in Form von plastischer Deformation kompensiert.

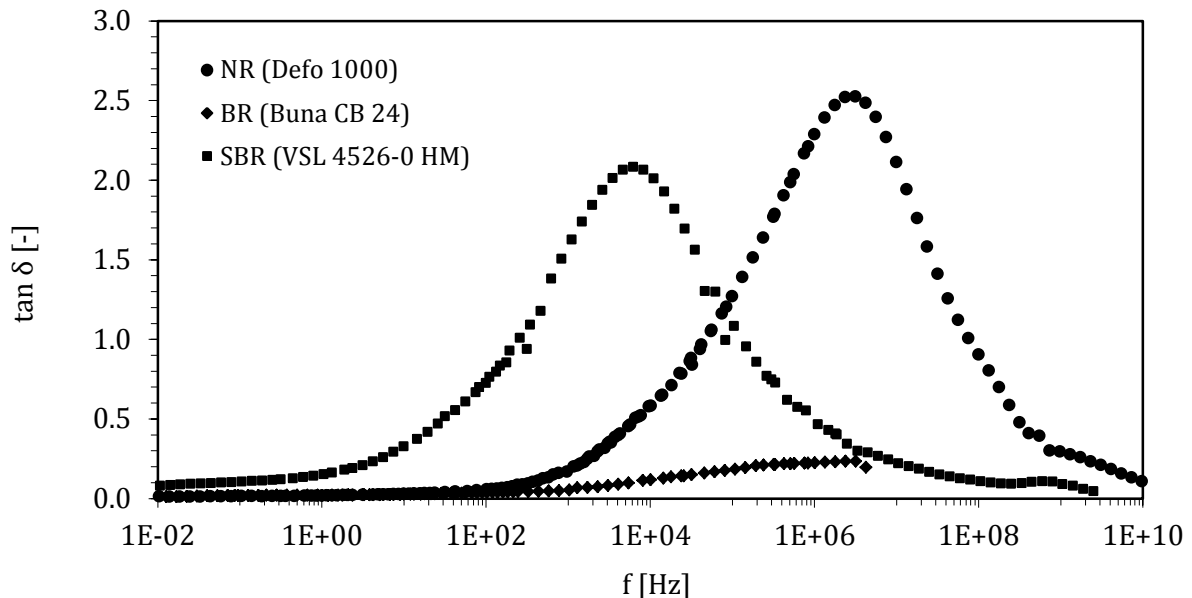


Abbildung 5.6: Loss Tangens-Masterkurven der Kautschuke BR (Buna CB 24), NR (Defo 1000) und SBR (VSL 4526-0 HM), Referenztemperatur 25 °C

Die Molekülkette des Naturkautschuks besitzt durch die Alkyl-Seitengruppe ein geringes freies Volumen. Im Vergleich zum Butadien-Kautschuk erreicht daher der Loss Tangens bei niedrigerer Belastungsfrequenz den Maximalwert. Die Molekülketten des NR befinden sich bei Raumtemperatur und einer $\tan \delta$ -Messfrequenz von 300 kHz im Glasübergangszustand.

Material	G' [MPa]	G'' [MPa]	E' [MPa]	E'' [MPa]	$\tan \delta$ [-]
NR (Defo 1000)	1,5	3,7	4,5	11,0	1,8
BR (Buna CB 24)	0,9	0,2	2,6	0,6	0,2
SBR (VSL 4526-0 HM)	200	82	610	250	0,8

Tabelle 5.7: Auflistung der ermittelten Moduli G' , G'' , E' , E'' sowie Loss Tangens $\tan \delta$ aus DMA-Untersuchungen der Kautschuke Defo 1000, Buna CB 24 und VSL 4526-0 HM, Referenztemperatur 25 °C

Unter der Berücksichtigung der unvollständigen mechanischen Messergebnisse des BR zeigt die Gegenüberstellung der aus Schubmoduli berechneten Elastizitätsmoduli mit den Frequenzverschiebungswerten der Rasterkraftmikroskopie eine sehr gute Korrelation. Die

Größenordnungen der Abstände zwischen den E'-Moduli sind vergleichbar mit denen der Frequenzverschiebungen. Die ermittelten Verlustfaktoren ergeben für den NR und SBR ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung. Eine deutliche Diskrepanz zwischen den $\tan \delta$ -Messergebnissen findet sich lediglich beim BR, welche auf die zuvor beschriebene Kristallisation des hochlinearen Moleküls zurückzuführen ist. Da in weiteren wissenschaftlichen Arbeiten [71, 72, 73] der Kurvenverlauf der mechanischen Eigenschaften von Butadien-Kautschuken über der Frequenz erforscht wurde, ist bekannt, dass die Verlustfaktoren des BR und SBR bei einer Messfrequenz von 1800 kHz in einem ähnlichen Bereich von 0,6 bis 0,7 liegen. Alleine aufgrund des Loss Tangens ist daher eine Differenzierung der Kautschuktypen nicht möglich.

5.5 Zusammenfassung

Um materialabhängige Frequenzverschiebungen und Elastizitätsmoduli miteinander korrelieren zu können, ist eine Vergleichbarkeit der auf den Werkstoff wirkenden Schwingung unbedingt erforderlich. Es muss gewährleistet werden, dass sich das Material bei den Vergleichsmessungen im selben physischen Zustand befindet. Da bei der quasi-statischen Nanoindentation eine Messfrequenz von 0,1 Hz anliegt und in der Rasterkraftmikroskopie Schwingungen im kHz-Bereich moduliert werden ist dieser Umstand nach dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip nicht gegeben. Für die Kalibration des Elastizitätsmoduls müssen Referenzwerte im Bereich der Resonanzschwingung eines AC160TS Cantilevers ($f_2 \sim 1800$ kHz) herangezogen werden.

Sind die Elastizitäten der Einzelkomponenten in einer ähnlichen Größenordnung zu erwarten, kann ein linearer Zusammenhang zwischen den Messergebnissen und damit die Kalibrationsfunktion eines zylindrischen Stempels angenommen werden. Liegt den zu erwartenden Elastizitätsmoduli keine lineare Beziehung zugrunde, kann einer der vorgegebenen polynomischen Funktionen, wie diese eines kugelförmigen oder kegelförmigen Indenters vorgegeben werden. Diese Möglichkeit besteht jedoch meist nur bei ungefüllten Systemen.

Daher sollte, um Elastizitäten von gefüllten Kautschukcompounds mit der größtmöglichen Genauigkeit bestimmen zu können, die genutzte Kalibrationsfunktion bei jeder Untersuchung für den entsprechend betrachteten Bereich angepasst werden. Es werden, wenn möglich, bekannte Elastizitätseigenschaften von Komponenten der zu untersuchenden Probe genutzt. Diese können als interner Standard dienen.

Steht die Nutzung eines internen Standards nicht zur Verfügung, werden die in diesem Kapitel mittels AFM bestimmten Frequenzverschiebungen und die durch DMA ermittelten E'-Moduli der Kautschuke NR (Defo 1000), BR (Buna CB 24) sowie SBR (VSL 4526-0 HM) zur Kalibration herangezogen. Zusätzlich wird die Probenuntersuchung mit der Messung eines externen Standards ergänzt. Da sich amorphes Polycarbonat als Thermoplast isotrop verhält und dessen Materialverhalten weitreichend erforscht ist, wird die gemessene AFM-Frequenzverschiebung mit dem aus der Ultraschalluntersuchung bekanntem Elastizitätsmodul zu Referenzzwecken genutzt. Auf Basis des allgemein gültigen Kontaktmodells von Sneddon werden vor jeder Untersuchung für die Funktion die materialspezifische Konstante α sowie der Geometrieparameter m festgelegt.

6 Anwendung der quantitativen Rasterkraftmikroskopie

6.1 Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von Kautschuksystemen

6.1.1 Einführung

In den zuvor beschriebenen Korrelationen der verschiedenen quantitativen Messverfahren zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften wurde gezeigt, dass das Materialverhalten in Abhängigkeit der Frequenz variiert. Wenn eine dynamisch-mechanische Analyse durchgeführt wird, werden die charakteristischen Materialeigenschaften wie Speicher- und Verlustmodul E' bzw. E'' sowie der Loss Tangens $\tan \delta$ für ein großes Probenvolumen bestimmt. Die DMA liefert jedoch keine Informationen über eine räumliche Verteilung der rheologischen Eigenschaften in einem komplexen Compoundsystem. Um die Bedeutung der Äquivalenz von Zeit und Temperatur zu erfassen, muss dafür die standardisierte Messmethode, die in diesem Fall die realen Bedingungen nur unzureichend abbildet, durch eine an die Fragestellung angepasste Messmethode ersetzt werden. Die quantitative AMFM-Rasterkraftmikroskopie ist im Stande die strukturellen Details aufzulösen, deren morphologische Größenordnungen häufig im Nanometerbereich liegen. Begrenzt wird die Charakterisierung lediglich durch die Stabilität der Messung sowie die apparative Umsetzbarkeit der AFM-Experimente.

In einigen Arbeiten wurde bereits über die Untersuchung lokaler mechanischer Eigenschaften berichtet. Beispielsweise wurde der Glasübergang von Thermoplasten wie Polystyrol [74, 75] durch die Anwendung des friction modes ermittelt. Simulationsexperimente zur Beschreibung von Amplituden-Abstands-Kurven (z-Sweep) in Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls an verschiedenen Kautschuktypen, bestätigen den Zusammenhang zwischen konventionellen tapping mode-Untersuchungen und dynamisch-mechanischen Analysen, trotz der großen Diskrepanz des untersuchten Volumens [14, 76, 77].

Anhand der Reaktion von Butadien- und Naturkautschuk in einem Compoundsystem auf Frequenz- und Temperaturänderungen soll nun praktisch die Vergleichbarkeit von quantitativer Rasterkraftmikroskopie und Rheologie gezeigt werden.

6.1.2 Compoundsysteme

In Abhängigkeit der Frequenz wurde ein Vulkanisat des mit Naturkautschuk Defo 1000 (NR, TSR, Malaysia) modifizierten linearen 1,4-cis-Polybutadien-Kautschuks Buna CB 24 (BR, Arlanxeo Deutschland GmbH) untersucht. Verstärkt wurde dieser Compound mit 30 phr des Rußtyps Corax N 330 mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ~ 30 nm. Die Thematik der Temperaturabhängigkeit wurde an einem reinen Kautschuksystem, bestehend aus Buna CB 24 und Defo 1000, behandelt.

Die Mischungen (Tabelle 6.1) wurden in baugleichen Laborknetern (GK1.5E, HF Mixing Group) bei einem Füllfaktor von 65-70 % und einer Rotorgeschwindigkeit von 40 rpm hergestellt. Die gefüllte sowie die ungefüllte Kautschukprobe wurde bei einer Temperatur von 160 °C innerhalb einer Presszeit von 540 s bzw. 960 s vernetzt.

Zusammensetzung	CB/BR/NR [phr]	BR/NR [phr]
BR (Buna CB 24)	70	70
NR (Defo 1000)	30	30
CB (Corax N 330)	30	0
ZnO	4	4
Vulkacit CZ/EGC	1,4	1,4
Edenor C 18 98-100	3	3
Rhenogran IS 60-75	2	2

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der in Abhängigkeit der Frequenz und Temperatur untersuchten Compoundsysteme

6.1.3 Untersuchungsmethoden

Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen (Mettler Toledo) der ungefüllten Compounds Buna CB 24 und Defo 1000 wurden an zylindrischen Proben mit einer Dicke von 2 mm und einem Probendurchmesser von 6 mm durchgeführt. Für einen Ergebnisvergleich wurden Zeit-Temperatur-äquivalente Masterkurven ermittelt. Hierfür wurden die mechanischen Verhaltensweisen der Kautschuke in einem Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 1000 Hz bei Temperaturen von -80 °C bis 120 °C registriert. Die Temperaturerhöhung erfolgte sukzessiv in Schritten von 20 °C. Die Masterkurven wurden basierend auf der Methode von William-Landel-Ferry (WLF) und in Bezug auf einer Referenztemperatur von 25 °C mit Hilfe des Auswertungsprogramms BBS Win (Lanxess Deutschland GmbH) [68] erstellt.

Für die Korrelation der rasterkraftmikroskopischen Ergebnisse mit Messwerten der dynamisch-mechanischen Analyse werden die Verläufe der Masterkurven des BR und NR bei Temperaturen von 25 °C, 30 °C, 70 °C und 90 °C benötigt. Mit Hilfe der Analysesoftware BBS Win können die ursprünglichen Messkurven des Speichermoduls E' und des Loss Tangens $\tan \delta$ temperaturabhängig verschoben und die mechanischen Kenngrößen bei den entsprechenden Messfrequenzen 300 kHz und 1800 kHz manuell abgelesen werden. Mit steigenden Temperaturen verschieben sich die Masterkurven in Richtung höherer Frequenzen.

Quantitative Rasterkraftmikroskopie

Frequenzabhängige Eigenschaften

Der in früheren Experimenten [14] beschriebene Zusammenhang zwischen AFM-Messungen und dynamisch-mechanischen Analysen zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften bezieht sich auf einen engen Frequenzbereich nahe der Resonanzschwingung. Es wurde unter anderem gezeigt, dass sich die rasterkraftmikroskopischen Frequenz-Sweep-Kurven von

Materialien mit Elastizitätsmoduli im MPa-Bereich von härteren Materialien mit Elastizitäten in Größenordnungen von einigen GPa unterscheiden.

Um übergreifend die Kinetik von Polymerketten auf Basis von molekularen Relaxationsvorgängen diskutieren zu können, wird der Cantilevertyp variiert (Tabelle 6.2) und das mechanische Verhalten des CB/BR/NR-Compounds bei vier verschiedenen Messfrequenzen in einem Bereich von 10^1 bis 10^4 kHz detektiert. Die Umgebungstemperatur wird während des gesamten Versuchs auf einem konstanten Wert von 25 °C gehalten.

Cantilever	k [N/m]	f ₁ [kHz]	f ₂ [kHz]
AC160TS	42	300	1800
AC200TS	9	140	840
AC240TS	2	85	510
AC240TS	2	55	330

Tabelle 6.2: Federkonstanten und Resonanzfrequenzen der verwendeten Cantilever für die Untersuchung Polymerkinetik

Für die quantitativen AFM-Untersuchungen wurden die Kautschukcompounds in Form von pyramidalen Probenstücken vorpräpariert und mittels Tieftemperaturmikrotom unter Stickstoffatmosphäre bei -190 °C angeschnitten. Die verwendeten Silizium-Cantilever der Firma Olympus sind unbeschichtet und besitzen eine tetraedrische Silizium-Spitze mit einem Endradius von annähernd 10 nm. Die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften resultieren lediglich aus der geometrischen Abmessung der Cantilever. Kleine Unterschiede, wie im Falle des AC240TS-Cantilevers, können zu Änderung der Resonanzfrequenz führen. Federkonstanten und Resonanzfrequenzen wurden individuell aus den Resonanzspektren ermittelt. Die Detektion der Materialeigenschaften sollte aufgrund der Gültigkeit der Messmethode im repulsiven Kräftebereich, d. h. bei einem Phasenwinkel unter 90 °, stattfinden. Das Setpoint-Verhältnis von A_1/A_0 beträgt in diesem Fall 0,3 bis 0,4, dies entspricht 30 % bis 40 % der Ausgangsamplitude. Die quantitative Auswertung der nanomechanischen Eigenschaften erfordert für jeder der vier Frequenzen die Aufnahme von mehreren 2,5 µm x 2,5 µm Bildern mit einer rechnerischen Auflösung von 4,88 nm pro Pixel.

Für die Bestimmung der in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz gemessenen Frequenzverschiebungen werden die entsprechenden Elastizitätsmoduli des Butadien- und Naturkautschuks aus der Masterkurve der dynamisch-mechanischen Analyse bestimmt. Da Polycarbonat aufgrund der hochmolekularen Struktur auch im Hochfrequenzbereich stabile Elastizitätsmoduli besitzt, können zusätzlich die aus vorherigen Untersuchungen bekannten Referenzwerte von Polycarbonat der Kalibrationsfunktion hinzugefügt werden. Auf Basis des allgemein gültigen Kontaktmodells von Sneddon werden für jede Anregungsfrequenz die Kalibrationsparameter α und m ermittelt.

Temperaturabhängige Eigenschaften

Nach dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip hängen die mechanischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul und Loss Tangens sowohl von der Zeit als auch von der Temperatur ab. Dementsprechend sollte ebenfalls eine Änderung der Frequenzverschiebung und des Loss Tangens beobachtet werden. Um diese Fragestellung zu untersuchen wird das Materialverhalten eines reinen Kautschukgemisches bestehend aus 70 phr Buna CB 24 und 30 phr Defo 1000 (Tabelle 6.1) bei verschiedener Temperaturen analysiert.

Die AFM-Experimente wurden mit einem Cypher ES (Asylum Research) sowie mit AC160TS-Cantilevern (Olympus) durchgeführt. Die Federkonstante des Levers beträgt $k \sim 42$ N/m, sodass die Resonanzfrequenzen bei $f_1 \sim 300$ kHz und $f_2 \sim 1800$ kHz zu finden sind. Der environmental scanner des AFM ermöglicht das kontrollierte Temperieren der Probe in einem Bereich von 0 bis 250 °C über einen modularen Piezoscanner mit integriertem Heiztisch und Temperatursensoren. Die klimatischen Bedingungen in der geschlossenen Messkammer des Mikroskops werden darüber hinaus durch eine Luft-Temperatur-Kontrolleinheit überwacht.

Für die AFM-Untersuchung wird die Kautschukprobe in Form eines Mikrotom-Dünnschnitts mit einer Stärke von wenigen Mikrometern bei -190 °C präpariert und auf einem Metallplättchen unter der Messspitze positioniert, um den Temperaturgradienten vom Heiztisch bis zur Probenoberflächen möglichst gering zu halten. Die Probe muss in diesem Fall nicht fixiert werden, da die Eigenadhäsion des Kautschukdünnschnitts auf dem Untergrund für eine ausreichende Stabilität sorgt.

Um eine Abnahme der Messfrequenz zu imitieren, wird der Compound ausgehend von 25 °C auf Temperaturen von 30 °C, 70 °C und 90 °C gebracht. Für die quantitative Auswertung der nanomechanischen Eigenschaften werden mehrere $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ Bilder mit einer Auflösung von 4,88 nm pro Pixel in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen. Hierbei ist die Stabilisierung des Temperatursensorsignals vor dem Start eine AFM-Aufnahme für die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse von besonderer Bedeutung. Von einer Temperaturerhöhung über 90 °C wurde nach ersten Tests abgesehen, da diese, experimentellen Beobachtungen zufolge, zu einer instabilen AFM-Messung durch Zersetzungsprozesse der Kautschukprobe führt.

Für die Bestimmung der in Abhängigkeit der Temperatur gemessenen Frequenzverschiebungen werden die entsprechenden Elastizitätsmoduli des Butadien- und Naturkautschuks aus den temperaturverschobenen Masterkurven bestimmt. Da die Untersuchungen im elastischen Bereich von Polycarbonat, d. h. unterhalb der Glasübergangstemperatur von ca. 150 °C, stattfinden und daher Polycarbonat nur eine geringe Frequenz- und Temperaturabhängigkeit von $< 10 \%$ bis 130 °C aufweist [78], können zusätzlich die aus vorherigen Untersuchungen bekannten Referenzwerte von Polycarbonat der Kalibrationsfunktion hinzugefügt werden. Für jede Temperatur werden bei einer Resonanzfrequenz von 1800 kHz individuell die Kalibrationsparameter α und m ermittelt.

6.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Dynamisch-mechanische Analyse

Die viskoelastischen Eigenschaften des Butadien- und Naturkautschuks werden in Abhängigkeit des Messfrequenz sowie der Referenztemperaturen von 25 °C, 30 °C, 70 °C und 90 °C in den Masterkurven der Abbildung 6.1 und 6.2 dargestellt.

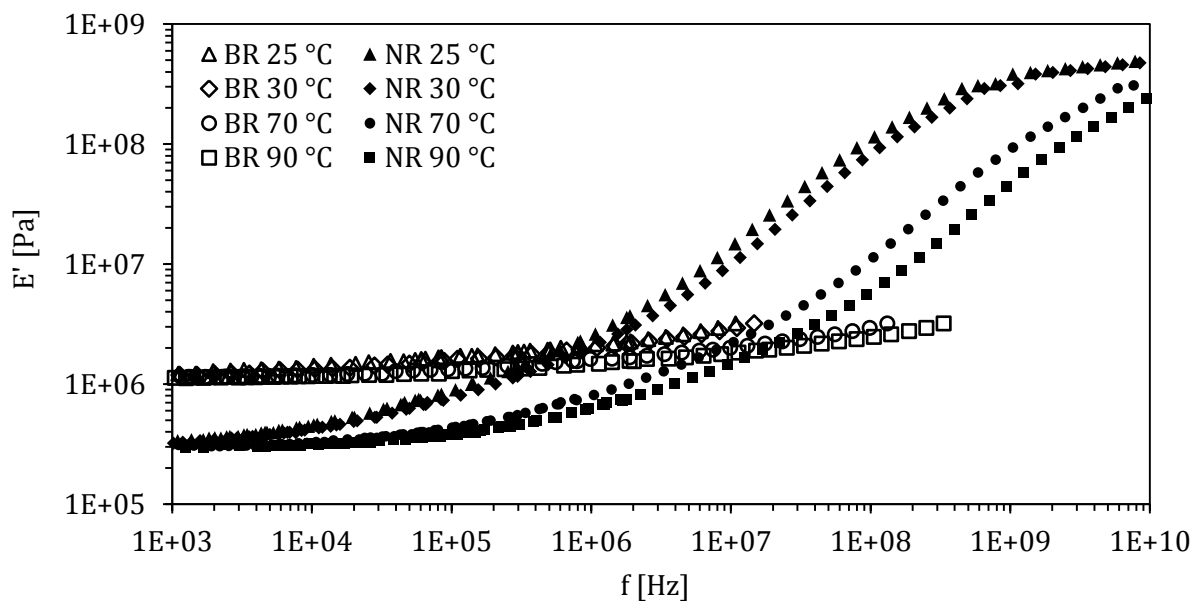


Abbildung 6.1: Temperaturabhängige E'-Masterkurven des Butadien-Kautschuks Buna CB 24 und des Naturkautschuks Defo 1000

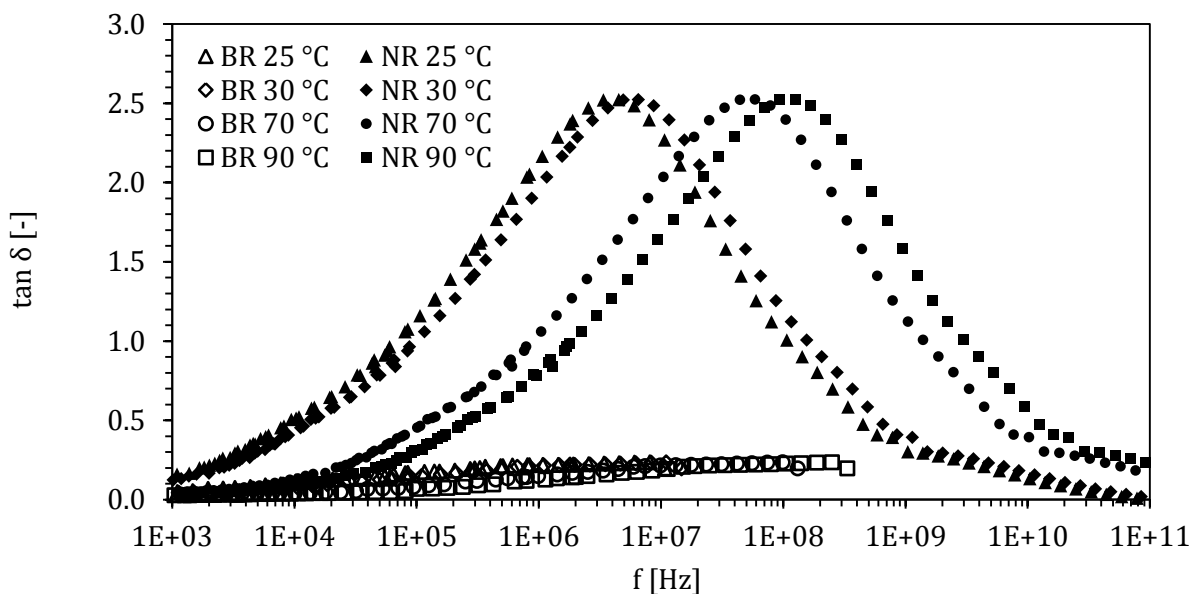


Abbildung 6.2: Temperaturabhängige tan δ-Masterkurven des Butadien-Kautschuks Buna CB 24 und des Naturkautschuks Defo 1000

Der vernetzte Naturkautschuk befindet sich bei Messfrequenzen im Bereich von kHz bis MHz und einer Referenztemperatur von 25 °C im Glasübergangszustand. Es werden höhere Elastizitäten und Verlustfaktoren registriert. Durch die Vielzahl der ausgebildeten Schwefelbrücken, Verhakungen und Verschlaufungen der Molekülketten ist das Polymer nahezu erstarrt, da diese sogenannten Entanglements mechanisch stabile Verbindungen zwischen Polymerketten bilden. Bei geringeren Anregungsfrequenzen sind niedrigere Speichermodule E' und Loss Tangens $\tan \delta$ zu beobachten. Dies zeigt die geringere Differenz zwischen Belastungsdauer und Relaxationszeit. Einige Entanglements können gelöst und die Moleküle nach Abgleiten der Polymerketten in Schwingung versetzt werden.

Die Molekülketten des Butadien-Kautschuks sind durch ihre lineare Struktur vergleichsweise flexibel. Ihre Relaxationszeit, als empirische Zeit die zum Lösen der Entanglements benötigt wird, ist gegenüber der des Naturkautschuks deutlich kürzer. Die Polymerketten des Butadien-Kautschuks befinden sich fast während der gesamten frequenzabhängigen Messungen in einem gummielastischen Zustand. Dies spiegelt sich im ausgeprägten Gummi-Plateau der Speichermodulekurve wieder. Moduli und Loss Tangens werden für einen Vergleich der Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur bei gleichbleibenden Frequenzen abgelesen. Hieran zeigt sich, dass mit steigenden Temperaturen die gemessenen Verlustfaktoren und Elastizitäten sinken (Tabelle 6.3 und 6.4).

Temperatur [°C]	$\tan \delta$ (BR) _{AFM} [-]	$\tan \delta$ (BR) _{DMA} [-]	$\tan \delta$ (NR) _{AFM} [-]	$\tan \delta$ (NR) _{DMA} [-]
25	0,7 ± 0,1	0,2	1,8 ± 0,6	1,8
30	0,6 ± 0,1	0,2	1,2 ± 0,2	1,4
70	0,4 ± 0,1	0,1	0,9 ± 0,1	0,7
90	0,4 ± 0,1	0,1	0,6 ± 0,1	0,5

Tabelle 6.3: Korrelation der Loss Tangens $\tan \delta$ bei 300 kHz für BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Temperatur

Temperatur [°C]	E' (BR) _{AFM} [MPa]	E' (BR) _{DMA} [MPa]	E' (NR) _{AFM} [MPa]	E' (NR) _{DMA} [MPa]
25	2,4 ± 0,2	2,6	5,7 ± 0,8	4,5
30	1,8 ± 0,2	2,1	3,5 ± 0,2	2,9
70	1,6 ± 0,1	1,7	1,6 ± 0,1	1,0
90	1,6 ± 0,1	1,6	0,6 ± 0,2	0,7

Tabelle 6.4: Korrelation der Elastizitätsmoduli E' bei 1800 kHz für BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Temperatur

Quantitative Rasterkraftmikroskopie

Frequenzabhängige Eigenschaften

Die Abbildungen 6.3 bis 6.5 zeigen exemplarisch das frequenzabhängige viscoelastische Verhalten des untersuchten Compounds. Bei der rasterkraftmikroskopischen Untersuchung fällt durch den starken Bildkontrast des Loss Tangens die gute optische Trennung der fein verteilten Füllstoffpartikel von der dispersen Naturkautschukphase und der Butadien-Kautschukmatrix auf (Abbildungen 6.3a bis 6.5a).

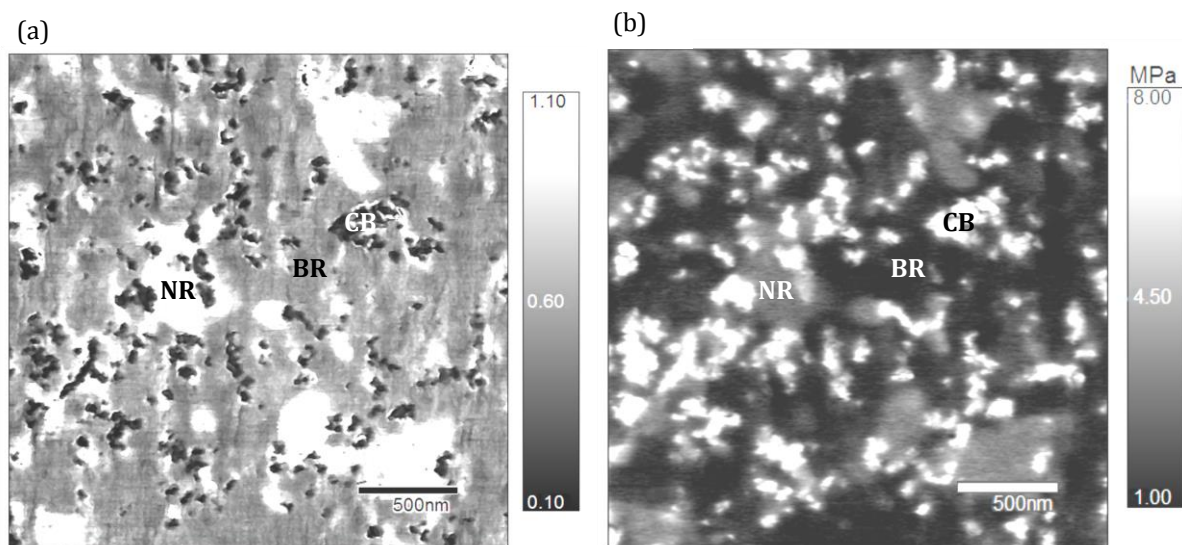


Abbildung 6.3: AFM-Aufnahme des CB/BR/NR-Compounds, (a) Loss Tangens und (b) Elastizitätsmodul bei einer Temperatur von 25 °C und den Resonanzfrequenzen $f_1 \sim 140$ kHz und $f_2 \sim 840$ kHz, Kantenlänge 2,5 μm

Der Füllstoff ist die Phase mit der niedrigsten Dissipationsenergie im Compoundsystem und daher dunkel dargestellt. Die helle Kontrastierung des Naturkautschuks weist auf die Komponente mit dem höchsten Energieverlust hin. Das abweichende Verhalten des NR vom BR ist auf molekularer Basis durch eine reduzierte Beweglichkeit der C-C-Hauptkette zu erklären. Die erschwerte Rotation wird durch die sterische Hinderung der CH_3 -Seitengruppe des NR hervorgerufen. Folglich steigt der Energiebedarf, der zu einer Konformationsänderung der Polymerkette nötig ist.

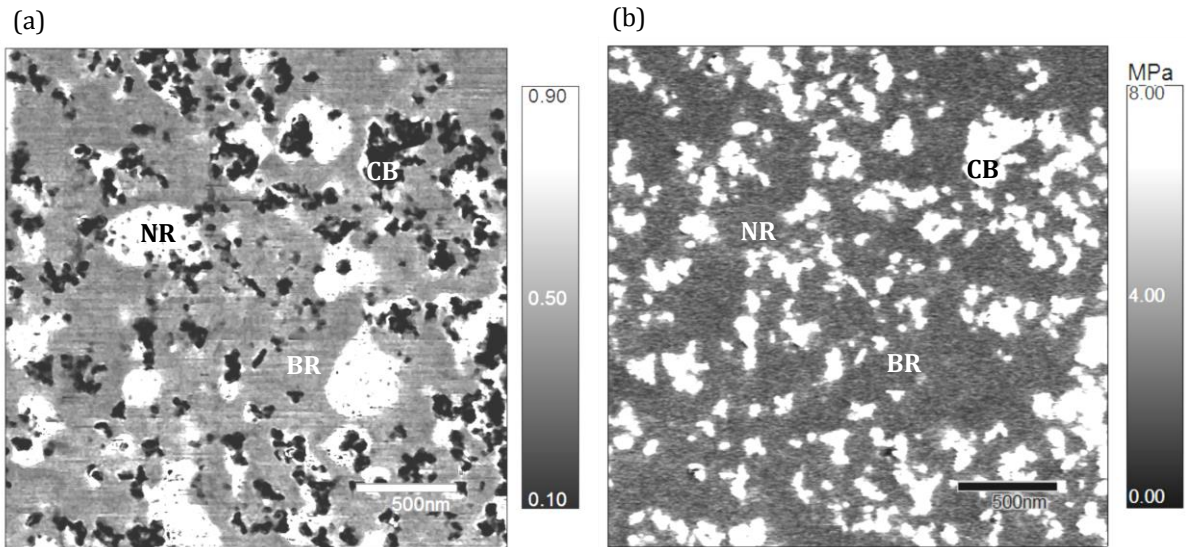


Abbildung 6.4: AFM-Aufnahme des CB/BR/NR-Compounds, (a) Loss Tangens und (b) Elastizitätsmodul bei einer Temperatur von 25 °C und den Resonanzfrequenzen $f_1 \sim 85$ kHz und $f_2 \sim 510$ kHz, Kantenlänge 2,5 μm

Veranschaulicht werden kann dieses Molekülverhalten auch durch die Gegenüberstellung der Verteilungskurven der mechanischen Eigenschaften (Abbildungen 6.6 und 6.7). Mit Verringerung der Messfrequenz sinken die Loss Tangens der Polymere. Die Differenzen der gemittelten Werte zwischen den einzelnen Phasen werden insgesamt niedriger, was die Minimierung des Bildkontrastes verdeutlicht, ihre Abfolge bleibt jedoch erhalten.

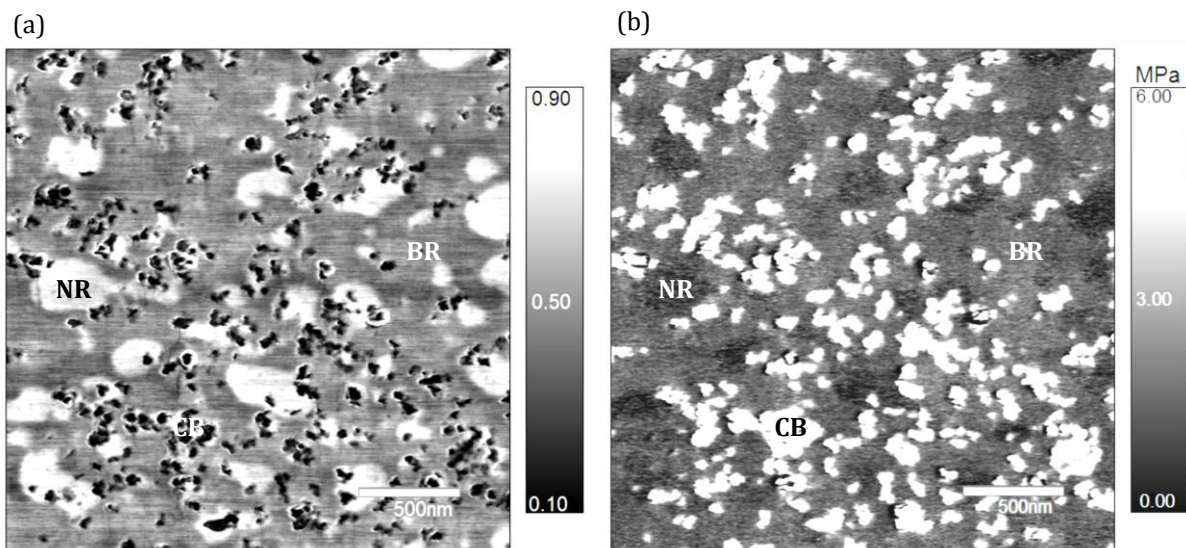


Abbildung 6.5: AFM-Aufnahme des CB/BR/NR-Compounds, (a) Loss Tangens und (b) Elastizitätsmodul bei einer Temperatur von 25 °C und den Resonanzfrequenzen $f_1 \sim 55$ kHz und $f_2 \sim 330$ kHz, Kantenlänge 2,5 μm

Anders stellt sich das elastische Verhalten der Polymere in Abhängigkeit der Frequenz dar. Mit Verringerung der Messfrequenz f_2 von 1800 kHz auf 330 kHz ist eine Umkehr der Bildkontraste

zu beobachten (Abbildung 6.3b bis 6.5b). Bei höheren Messfrequenzen ist der Naturkautschuk die hochelastische Kautschukkomponente im System. Bei Messfrequenzen im Bereich von $f_2 \sim 330$ kHz besitzt der Butadien-Kautschuk den höheren Elastizitätsmodul.

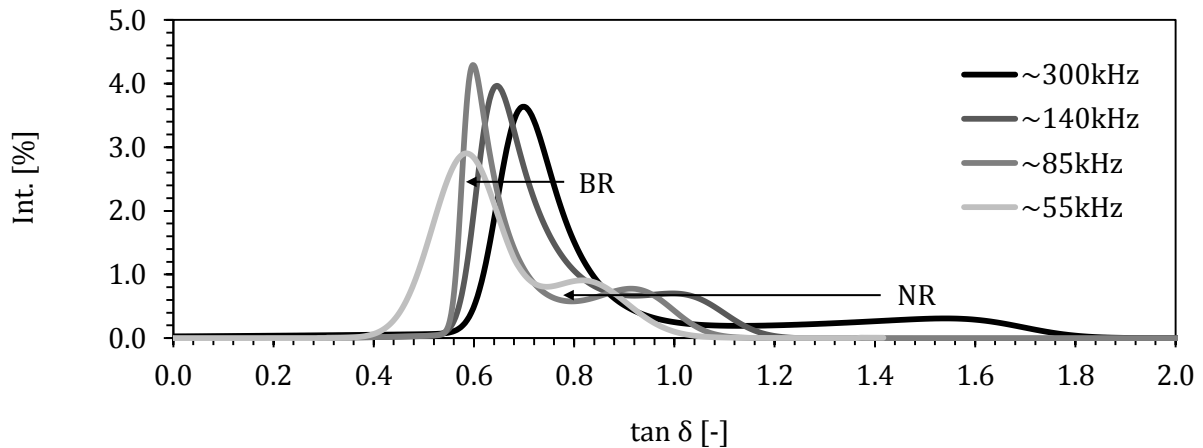


Abbildung 6.6: Loss Tangens $\tan \delta$ der Compoundbestandteile BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz Frequenz f_1

Da sich die Resonanzschwingung des Cantilevers bei Kontakt der Sonde mit der Probenoberfläche überträgt, ist davon auszugehen, dass sich die oberflächennahen Moleküle kurzzeitig im gleichen Schwingungszustand befinden. Über die Fähigkeit der Moleküle auf die aufmodulierte Schwingung zu reagieren, lassen sich die unterschiedlichen Compoundbestandteile differenzieren.

Die durch Entfaltung der Verteilungskurven bestimmten Loss Tangens und Elastizitäten in Abhängigkeit der Messfrequenz lassen sich den Tabellen 6.3 und 6.4 entnehmen.

Durch die hohe lokale Auflösung der einzelnen Compoundphasen mit der AFM-Messtechnik kann die Wirkungsweise der Füllstoffe im Systeme nahezu vernachlässigt und insbesondere das frequenzabhängige Materialverhalten der Polymere fokussiert werden.

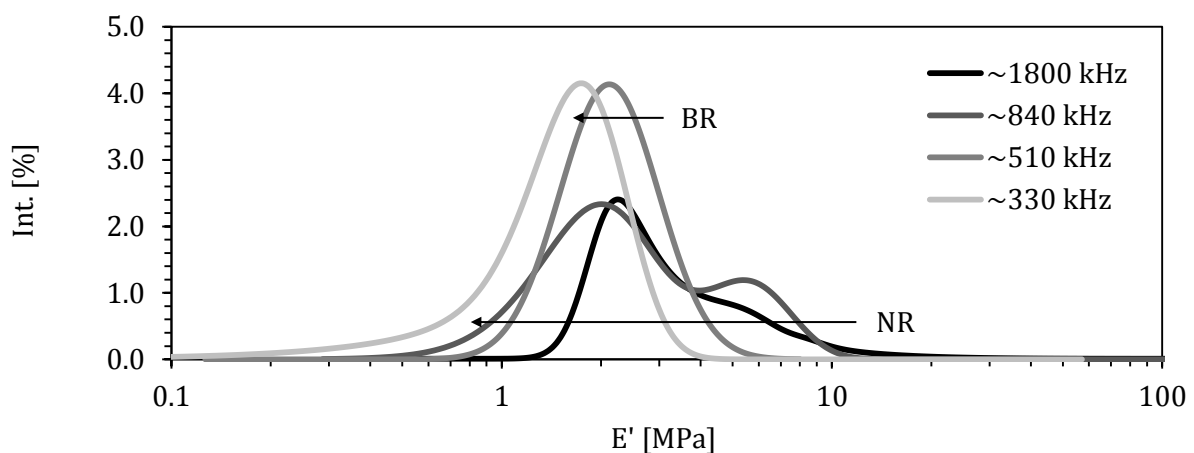


Abbildung 6.7: Elastizitäten E' der Compoundbestandteile BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz Frequenz f_2

Allgemein lässt sich die starre Gitterstruktur des Rußes durch die Oszillation der AFM-Messspitze kaum in Schwingung versetzen. Die Füllstoffpartikel weisen daher immer den höchsten Modul im Compoundsystem auf. Dieser kann in Abhängigkeit der angeregten Messfrequenz variieren.

Frequenz f_1 [kHz]	$\tan \delta$ (BR) _{AFM} [-]	$\tan \delta$ (BR) _{DMA} [-]	$\tan \delta$ (NR) _{AFM} [-]	$\tan \delta$ (NR) _{DMA} [-]
~300	$0,7 \pm 0,1$	0,2	$1,8 \pm 0,6$	1,8
~140	$0,6 \pm 0,1$	0,2	$1,1 \pm 0,1$	1,4
~85	$0,6 \pm 0,1$	0,2	$0,9 \pm 0,1$	1,1
~55	$0,6 \pm 0,1$	0,2	$0,8 \pm 0,1$	0,9

Tabelle 6.5: Auflistung der rasterkraftmikroskopisch ermittelten Loss Tangens für BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Frequenz f_1

In den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen fällt die Elastizität des Synthetikgumms von $2,2 \pm 0,2$ MPa bei einer Resonanzfrequenz von $f_2 \sim 1800$ kHz auf einen Wert von $1,8 \pm 0,3$ MPa bei $f_2 \sim 330$ kHz. Die Molekülketten des Naturkautschuks reagieren hingegen noch stärker auf die Verringerung der Anregungsschwingung. Zu Beginn des Versuches werden bei $f_2 \sim 1800$ kHz Moduli von $5,3 \pm 0,7$ MPa nachgewiesen. Unter Verwendung eines AC240TS-Cantilevers mit einer Resonanzfrequenz von $f_2 \sim 330$ kHz sinkt der Wert auf $1,0 \pm 0,3$ MPa ab.

Frequenz f_2 [kHz]	E' (BR) _{AFM} [MPa]	E' (BR) _{DMA} [MPa]	E' (NR) _{AFM} [MPa]	E' (NR) _{DMA} [MPa]
~1800	$2,2 \pm 0,2$	2,6	$5,3 \pm 0,7$	4,5
~840	$2,0 \pm 0,3$	2,3	$4,0 \pm 0,6$	2,8
~510	$2,1 \pm 0,4$	2,1	$2,1 \pm 0,4$	2,1
~330	$1,8 \pm 0,3$	2,0	$1,0 \pm 0,3$	1,7

Tabelle 6.6: Auflistung der rasterkraftmikroskopisch ermittelten Frequenzverschiebungen für BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Frequenz f_2

Bei einer Messfrequenz von $f_1 \sim 300$ kHz beträgt der Loss Tangens des NR $1,8 \pm 0,6$. Durch Herabsetzen der Anregungsfrequenz sinkt der Loss Tangens jedoch deutlich auf einen Wert von $0,8 \pm 0,1$ bei $f_1 \sim 55$ kHz. Der $\tan \delta$ des BR bleibt gerundet auf eine Nachkommastelle nahezu stabil bei mittleren Werten von 0,7 bis 0,6.

Dieses Verhalten führt bei beiden quantitativen Messtechniken zu einer Änderung der Reihenfolge der elastischen Polymereigenschaften. Oberhalb des untersuchten Frequenzbereiches stellt der NR die elastischere Komponente der beiden Kautschuktypen dar, unterhalb dieses Bereiches besitzt er den niedrigeren Elastizitätsmodul im Vergleich zum BR.

Für die Korrelation der viskoelastischen Eigenschaften werden die ermittelten Elastizitätsmoduli und Loss Tangens gegenüber gestellt (Tabelle 6.5 und 6.6). Hier zeigt sich unter Berücksichtigung der Toleranzbereiche die gute Übereinstimmung der Messergebnisse auf DMA- und AFM-Untersuchungen.

Temperaturabhängige Eigenschaften

Die Abbildungen 6.8 bis 6.10 zeigen exemplarisch das temperaturabhängige viskoelastische Verhalten der einzelnen Compoundbestandteile in Form des Loss Tangens und des Elastizitätsmoduls bei 25 °C, 70 °C und 90 °C.

Neben den Polymeren ist in allen AFM-Aufnahmen eine Füllstoffkomponente zu erkennen. Elementanalytische REM-Untersuchungen zeigen, dass es sich um Silikatverunreinigungen handelt, die dem Polymer während des Mischvorgangs im Laborknetter zugeführt wurden. Da es sich hierbei jedoch um nachweislich geringe Mengen handelt, kann der Einfluss des Füllstoffs auf die mechanischen Eigenschaften vernachlässigt werden. Wie auch in den vorherigen Untersuchungen steht die lokale Auflösung des Polymerverhaltens in Vordergrund.

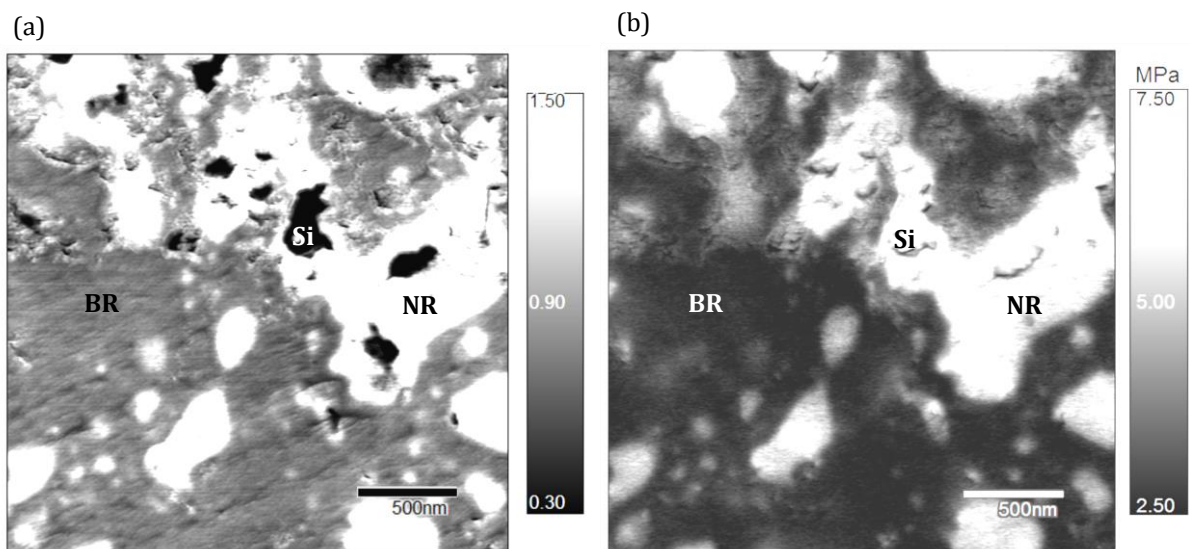


Abbildung 6.8: AFM-Aufnahme des BR/NR-Compounds, (a) Loss Tangens und (b) Elastizitätsmodul bei einer Temperatur von 25 °C und den Resonanzfrequenzen $f_1 \sim 300$ kHz und $f_2 \sim 1800$ kHz, Kantenlänge 2,5 µm

Die Molekülketten des Naturkautschuks befinden sich bei den genutzten Messfrequenzen und der Referenztemperatur von 25 °C im Glasübergangszustand. Die Dauer der Belastung ist deutlich kleiner als die Relaxationszeit. So stellen die Entanglements mechanisch stabile Verbindungen zwischen den Molekülketten dar, die fast rein elastisches Verhalten zeigen. Die Relaxationszeit der BR-Moleküle ist so gering, dass die Belastungszeit durch die Cantileverschwingung größtenteils noch unterschritten werden kann.

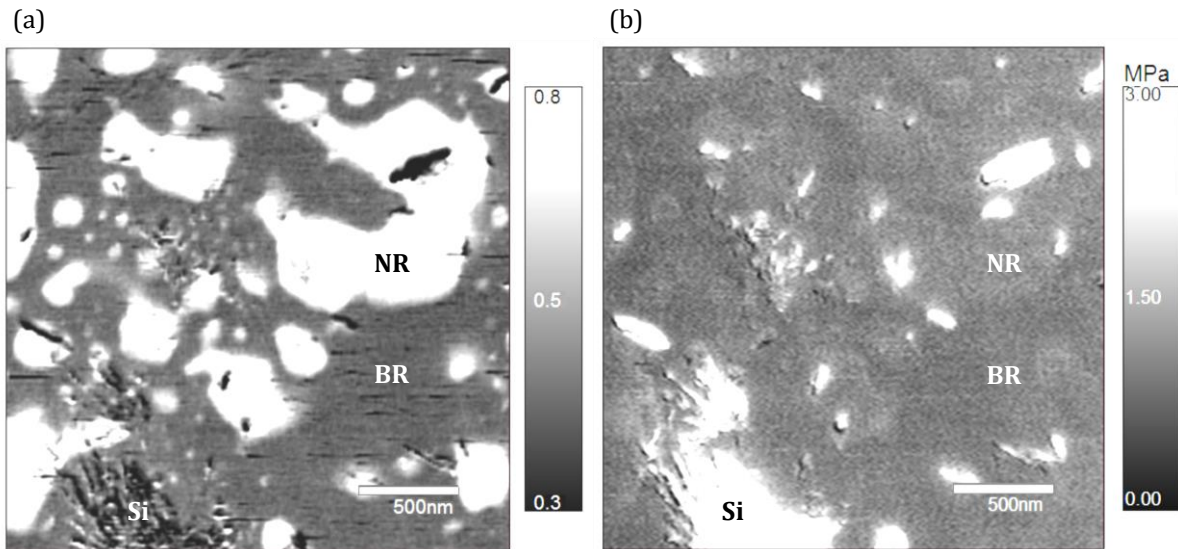


Abbildung 6.9: AFM-Aufnahme des BR/NR-Compounds, (a) Loss Tangens und (b) Elastizitätsmodul bei einer Temperatur von 70 °C und den Resonanzfrequenzen $f_1 \sim 300$ kHz und $f_2 \sim 1800$ kHz, Kantenlänge 2,5 μm

Der Temperaturanstieg wirkt der hohen Messfrequenz entgegen, da die Molekularbewegung der Polymerketten zunimmt. Diese verkürzt die Relaxationszeit der Moleküle und ermöglicht das Lösen von Verhakungen und Verschlaufungen. Gleichzeitig sinkt der Elastizitätsmodul. Die NR-Polymerketten lösen sich aus ihrem erstarrten Zustand. Aufgrund der linearen Struktur bilden die Polymerketten des Butadien-Kautschuks bei den untersuchten Frequenzen und Temperaturen weniger Entanglements aus und zeigen bereits ein gummielastisches Verhalten.

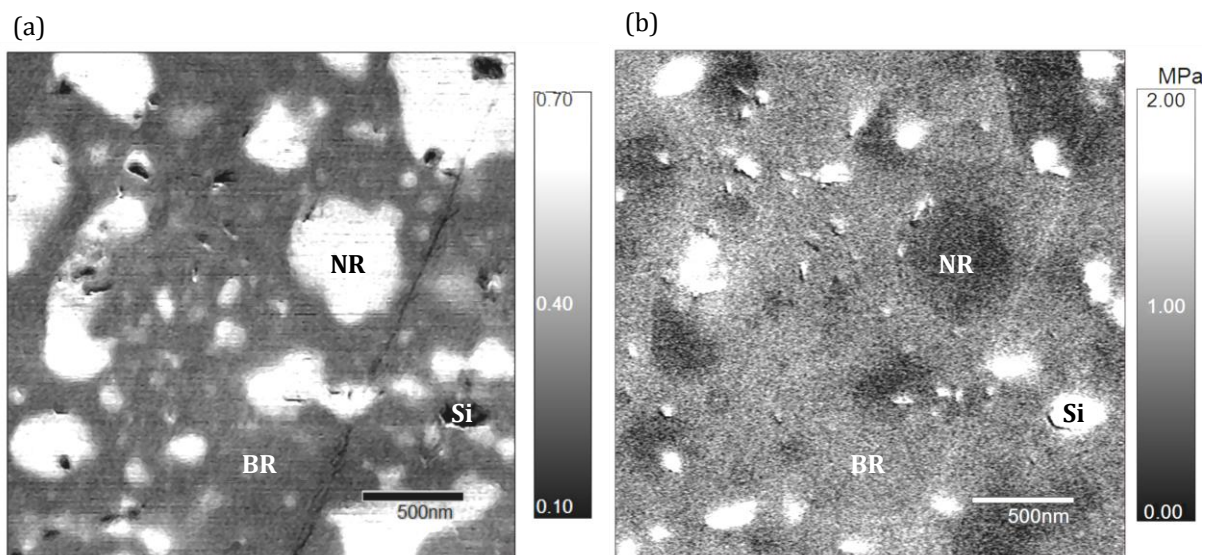


Abbildung 6.10: AFM-Aufnahme des BR/NR-Compounds, (a) Loss Tangens und (b) Elastizitätsmodul bei einer Temperatur von 90 °C und den Resonanzfrequenzen $f_1 \sim 300$ kHz und $f_2 \sim 1800$ kHz, Kantenlänge 2,5 μm

Der Elastizitätsmodul des Synthetikgumms fällt von $2,4 \pm 0,2$ MPa bei 25 °C auf einen Wert von $1,6 \pm 0,1$ MPa bei 90 °C. Die Molekülketten des Naturkautschuks zeigen hingegen eine

stärkere Reaktion auf die Temperaturänderung. Hier werden zu Beginn des Experiments Moduli von $5,7 \pm 0,8$ MPa bei 25 °C nachgewiesen. Nach Stabilisierung der höchsten Messtemperatur von 90 °C kann jedoch nur noch ein Wert von $0,6 \pm 0,2$ MPa erfasst werden.

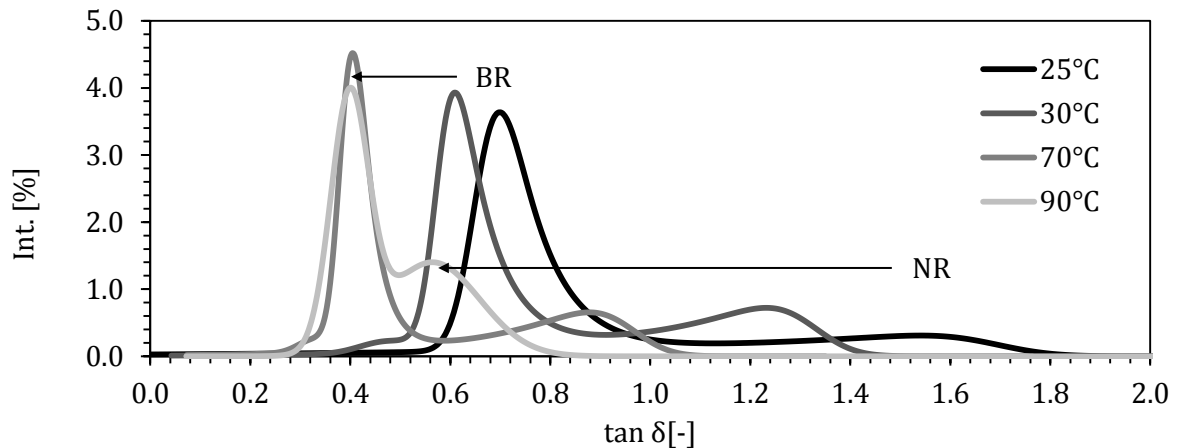


Abbildung 6.11: Loss Tangens $\tan \delta$ der Compoundbestandteile BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Temperatur

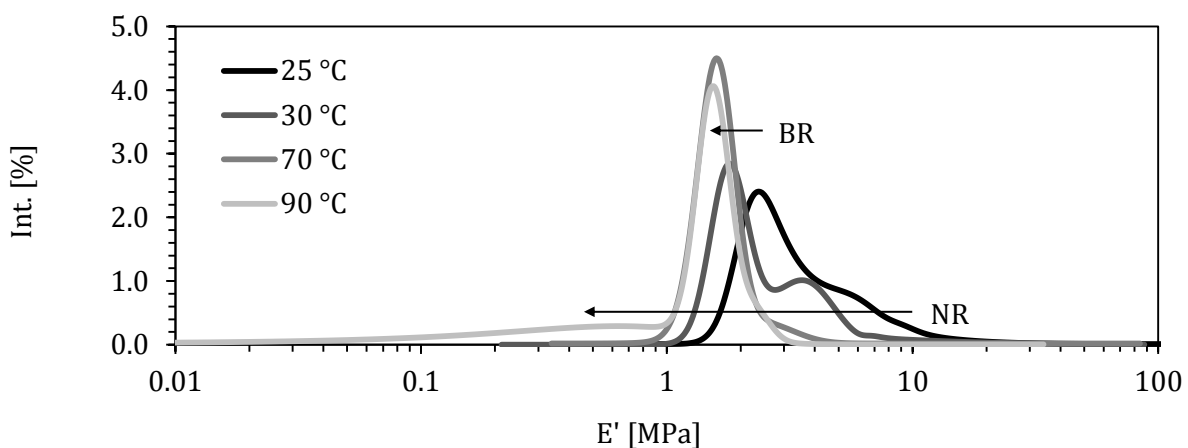


Abbildung 6.12: Elastizitäten E' der Compoundbestandteile BR (Buna CB 24) und NR (Defo 1000) in Abhängigkeit der Temperatur

Auch bei der Untersuchung des Energieverlustes verringert sich der Abstand zwischen den gemittelten Werten der Compoundphasen mit Temperaturzunahme. Bei einer Messfrequenz von $f_1 \sim 300$ kHz und einer Temperatur von 25 °C beträgt der Loss Tangens des NR $1,8 \pm 0,6$. Bei gleichbleibender Frequenz und einem Temperaturanstieg auf 90 °C sinkt der Loss Tangens jedoch fast auf das Niveau des BR. Durch die geringfügige Energiedissipation im Polymernetzwerk des BR kann bei 25 °C ein Wert von $0,7 \pm 0,1$ bestimmt werden. Selbst nach einer Temperaturerhöhung um 65 °C bleibt der Loss Tangens mit $0,4 \pm 0,1$ relativ stabil. Auch in den temperaturabhängigen quantitativen Messungen zeigen die Ergebnisse der dynamisch-mechanischen Analyse mit denen der Rasterkraftmikroskopie innerhalb des Toleranzbereiches eine gute Übereinstimmung.

6.1.5 Zusammenfassung

Die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren sind stark abhängig von der Messfrequenz und -temperatur. Zugrunde liegt das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Messverfahren an Bulksystemen wie die dynamisch-mechanische Analyse liefern jedoch keine Informationen über die rheologischen Eigenschaften einzelner Komponenten in einem komplexen Compoundsystem. Durch die Anwendung der quantitativen Rasterkraftmikroskopie werden die Reaktionen von Natur- und Butadien-Kautschuk in einem Compoundsystem in Abhängigkeit der Frequenz und Temperatur betrachtet.

Zunächst wird der Cantilevertyp variiert, um das mechanische Verhalten eines CB/BR/NR-Compounds bei vier verschiedenen Messfrequenzen in einem Bereich von 10^1 bis 10^4 kHz zu untersuchen. Die Umgebungstemperatur wird während des gesamten Versuchs auf einem konstanten Wert von 25 °C gehalten. Die Ergebnisse zeigen, dass mit Erniedrigung der Messfrequenz die Energieverluste der Kautschuke sinken. Die Differenz zwischen den Messwerten wird geringer. Der NR zeigt jedoch gegenüber dem BR weiterhin den höheren Loss Tangens. Dies drückt sich in der Verringerung des Bildkontrastes aus. Hingegen stellt sich das elastische Verhalten der Polymere in Abhängigkeit der Frequenz dar. Bei einer Messfrequenz von $f_2 \sim 1800$ kHz ist der NR die elastischere Komponente der beiden Kautschuktypen. Bei einer Frequenz von $f_2 \sim 330$ kHz besitzt der NR den niedrigeren Elastizitätsmodul.

In einem zweiten Versuch wird ein BR/NR-Compound ausgehend von Raumtemperatur auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt. Die Polymere des Naturkautschuks befinden sich bei Raumtemperatur und hoher Messfrequenzen in einem Zustand glasartiger Erstarrung. Der Temperaturanstieg wirkt der hohen Messfrequenz entgegen. Durch die höhere Molekularbewegung der Polymerketten verkürzt sich die Relaxationszeit der NR-Moleküle. Der Frequenzverschiebung des Naturkautschuks sinkt. Die Temperaturänderung wirkt sich auf die Polymerketten des Butadien-Kautschuks geringfügiger aus.

Die Ergebnisse zeigen eine gute Korrelation mit frequenz- und temperaturabhängigen DMA-Messwerten der reinen Natur- und Butadien-Kautschuke. Die Auswertung und Interpretation der AFM-Aufnahmen werden gestützt durch die Erstellung von mechanischen Verteilungskurven. Durch die Entfaltung dieser Histogramme mit Hilfe von Gauss- oder exponentiell modifizierten Gaussfunktionen können die Eigenschaften den einzelnen Komponenten zugeordnet werden.

In Bezug auf einen jeweiligen Referenzwert korreliert das Verhalten der Polymerketten bei hohen Temperaturen mit dem bei niedrigeren Frequenzen. Die hohe Beweglichkeit der Kettensegmente mindert den Elastizitätsmodul und Energieverlust. Im Gegenzug dämpft eine niedrige Temperatur sowie eine hohe Frequenz die Bewegung der Moleküle.

In der Praxis sind Kautschukcompounds in Form von Automobilreifen durch die Walkarbeit meist höheren Temperaturen ausgesetzt. Eine wichtige Folgestudie wäre daher die Untersuchung des mechanischen Verhaltens der einzelnen Compoundkomponenten unter Einsatzbedingungen, beispielsweise bei höheren Lauffrequenzen eines Reifens.

6.2 Morphologie und Eigenschaften des Bound Rubbers

6.2.1 Einführung

Die morphologische Struktur und die mechanischen Eigenschaften gefüllter Kautschuke sind seit langem Thema wissenschaftlicher Untersuchungen [23, 79, 80, 81]. Für die technische Anwendung werden die Elastomere häufig mit partikulären Füllstoffen wie Ruß verstärkt. Für die Reifentechnologie hat die Verbindung von fein verteilten Partikeln eine Verbesserung der Abriebs-, Rissbildungs-, Schnittfestigkeits- und Reißfestigkeitseigenschaften zur Folge. In Abbildung 6.13a ist das Modelkonzept eines erweiterten Netzwerkes zwischen Füllstoffpartikeln und Kautschukmatrix dargestellt. Der Mechanismus mit dem die Rußpartikel das mechanische Verhalten der Kautschukmoleküle und damit die Leistungsfähigkeit des Compounds modifizieren, ist umstritten [82, 83, 84]. Große Partikeloberflächen mit hohen Oberflächenaktivitäten sind meist der Grund für starke Anziehungskräfte zwischen Füllstoffen und Polymeren. Van der Waals-Kräfte sowie spezifische chemische Bindungen ermöglichen die Stabilisierung des Bound Rubbers (BdR), einer gebundenen Kautschukschicht um einzelne Partikel und Agglomerate der Füllstoffe. Nach dieser Vorstellung, hemmen diese Bindungskräfte die Bewegung der Molekülketten und rufen eine Versteifung der Polymerschicht in der Partikelumgebung hervor. Da bislang mechanische Untersuchungen solcher nanoskopisch auftretender Phänomene aus technischen Gründen kaum durchführbar waren, besteht weiterhin ein großes Interesse an der Überprüfung dieser Theorie.

Zunehmend wird die Rasterkraftmikroskopie als Messtechnik für die Untersuchung nanomechanischer Eigenschaften, wie Steifigkeit und Loss Tangens genutzt [85]. Kaule et al. [86] erforschen die elastischen und plastischen Charakteristika ultradünner Beschichtungen auf Polymerfilmen mit Hilfe von scherkraftinduzierter Beanspruchung und thermisch unterstützter Indentation. Weitere Nanoindentationsexperimente werden von Bonaccorso et al. [87] durchgeführt, deren Studien sich auf die lokale Unterscheidung der Elastizität und Plastizität von Polymeren vor und nach der Exposition mit Plasma und Lösungsmitteln konzentrieren.

Rabe et al. [88, 89] demonstrieren die auf Ultraschall basierende Bestimmung elastischer Eigenschaften mit der akustischen Rasterkraftmikroskopie (atomic force acoustic microscopy, AFAM), einer Erweiterung der AFM-Technik, welche die Differenz zwischen der Frequenz des Cantilevers bei Kontakt und der freien Resonanzfrequenz auswertet.

Das BdR-Verhalten bei erhöhter Temperatur stellten Qu et al. [90] unter Anwendung des intermittent contact modes basierend auf der Rastersondenmikroskopie heraus. Dabei wurde der lokale Elastizitätsmodul durch die harmonische Torsionsschwingung des Cantilevers bestimmt und der BdR-Grenzschicht durch simultane Untersuchung der Topographie zugeordnet. Die Studie bekräftigt die Ansicht, dass sich die Polymermoleküle des Bound Rubbers in einem mechanischen Übergang zwischen dem Glaszustand und dem gummi-elastischen Zustand befinden. Für die Grenzschicht wurde eine Dicke von unter 20 nm bestimmt.

In dieser Arbeit werden visuell die Existenz sowie die morphologischen und energiedispersiven Merkmale des Bound Rubbers in unvernetzten und über Schwefelbrücken vernetzten Kautschuk-Füllstoff-Gemischen untersucht [91]. Um die Schichtdicke der Grenzfläche als

Funktion des Vernetzungsgrades sowie der Compoundzusammensetzung zu visualisieren, wurde die Loss Tangens-Messtechnik der amplitudenmodulierten Rasterkraftmikroskopie herangezogen. Diese neuartige Methode bietet eine erste quantitative Bestimmung der lokalen mechanischen Eigenschaften neben einem außergewöhnlichen Bildkontrast, der die Differenzierung einzelner individueller Compoundphasen ermöglicht. Ziel ist die Verbesserung des Verständnisses des Einflusses von Compoundkomponenten auf die mechanische Stabilität von Polymermischungen und dessen wirtschaftliche Bedeutung.

6.2.2 Compoundsysteme

Untersucht werden vier verschiedene Compounds des Buna CB 22, eines hoch linearen Neodym-Butadien-Kautschuks (Nd-BR) der Arlanxio Deutschland GmbH. Als Füllstoffe werden die Ruße Corax N 326 und Corax N 330 (Evonik GmbH) verwendet. Für einen Vergleich der mechanischen Eigenschaften werden zusätzlich Compounds mit Defo 700 (TSR 5), einem Naturkautschuk (NR) aus Malaysia untersucht. Aus diesen Komponenten werden drei Mischungen aus Nd-BR und NR analysiert. Für die Rezeptur eines Kautschukcompounds sind verschiedene Vernetzungsadditive wie Mineralöl (Vivatec 500), Alterungsschutzmittel (Vulkanox 4020/LG und Vulkanox HS/LG), Stearinsäure (Edenor C 18 98-100), Zinkoxid (ZnO) von Rotsiegel, Schwefel (Rhenogran IS 60-75) und Vulkanisationsbeschleuniger (Vulkacit CZ/EGC) unverzichtbare Inhaltsstoffe. Die einzelnen Bestandteile der Mischungen und deren Gehalte in parts per hundred rubber (phr) sind der Tabelle 6.7 zu entnehmen.

Zusammensetzung	CB/BR/NR unvulk. [phr]	CB/BR/NR vulk. [phr]	CB/BR vulk. [phr]	CB/NR vulk. [phr]	BR/NR vulk. [phr]
BR (Buna CB 22)	70	70	100		70
NR (Defo 700)	30	30	0	100	30
Corax N 326	50	50	0	0	0
Corax N 330	0	0	40	40	0
Vivatec 500	4	4	0	0	0
Vulkanox 4020/LG	2	2	0	0	0
Vulkanox HS/LG	2	2	0	0	0
Edenor C 18 98-100	3	3	3	3	3
ZnO	2	2	4	4	4
Rhenogran IS 60-75	2,7	2,7	2	2	2
Vulkacit CZ/EGC	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4

Tabelle 6.7: Zusammensetzung der Kautschukcompounds

Der CB/BR/NR Polymerblend enthält den Rußtyp Corax N 326 mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ~27 nm. Er wurde in unvulkanisierter und vulkanisierter Form hergestellt. Die vernetzten CB/BR und CB/NR Mixturen werden durch den Rußtyp Corax N 330

verstärkt. Dessen Primärpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von ~30 nm [20, 92, 93]. Produziert wurden die Mischungen im Laborkneteter (GK1.5E, HF Mixing Group). Die Temperatur der Mischkammer wurde konstant auf 70°C gehalten. Die Rotorgeschwindigkeit betrug 40 rpm bei einem Füllfaktor von 65 bis 70 %. Der Vernetzungsprozess der kreisförmigen Kautschukplatten mit einem Durchmesser von 50 mm und einer Dicke von 8 mm wurde individuell bei einer Temperatur von 160 °C und einer Presszeit von 300 bis 2700 s optimiert.

Um für die quantitativen AFM-Untersuchungen eine optimale Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten, wurden die Kautschukcompounds in Form von pyramidalen Probenstücken vorpräpariert und mittels Tieftemperaturmikrotom (EM UC6 und EM FC7, Leica) unter Stickstoffatmosphäre bei -190 °C (Abbildung 6.13b) angeschnitten.

6.2.3 Untersuchungsmethoden

Extraktion des Kautschuk-Füllstoff-Gels

Diese konventionelle Analysenmethode zur Untersuchung des Bound Rubbers in unvulkanisierten Systemen ist relativ zeitaufwendig. Hierbei wird der prozentuale Anteil des unlöslichen Polymers, gebunden an die aktive Oberfläche der Füllstoffpartikel, [34] bestimmt. Das ungebundene Material, wie Additive und löslicher Kautschuk, von wenigen Gramm des Ausgangsmaterials, wird durch ein geeignetes Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, extrahiert. Anschließend wird die Lösung vom Kautschuk-Füllstoff-Gel separiert und ultrazentrifugiert. Der prozentuale Gehalt des Bound Rubbers kann mittels Gleichung 6.1 berechnet werden.

$$BdR (\%) = \frac{m_g - m_s * c_f}{m_s * (1 - c_f)} * 100, \quad (6.1)$$

M_s bezeichnet die Masse der Probe vor der Extraktion, m_g entspricht der Masse des ermittelten Kautschuk-Füllstoff-Gels nach Herauslösen des ungebundenen Polymers und c_f beschreibt die Massenkonzentration des eingemischten Füllstoffs. Der BdR-Gehalt ergibt sich aus der Relation des Kautschuk-Füllstoff-Gels zum Anteil des Kautschuks ohne Füllstoff.

Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen (DMA, Mettler Toledo) der ungefüllten Compounds Buna CB 22 und Defo 700 wurden an zylindrischen Proben mit einer Dicke von 2 mm und einem Probendurchmesser von 6 mm durchgeführt. Dabei wurden die temperaturabhängigen Materialeigenschaften, wie Loss Tangens $\tan \delta$ und Schermodul G' bei einer Messfrequenz von 10 Hz über einen Temperaturbereich von -100 bis 100 °C gemessen. Für einen Vergleich der Ergebnisse mit den mittels AFM im Hochfrequenzbereich (~300 kHz) bestimmten nanomechanischen Eigenschaften wurden Zeit-Temperatur-äquivalente Masterkurven ermittelt. Hierfür wurden die mechanischen Verhaltensweisen der Kautschuke Buna CB 22 und Defo 700 in einem Frequenzbereich von 0,01 bis 1000 Hz bei Temperaturen von -80 bis 120 °C aufgenommen. Die Temperaturerhöhung erfolgte sukzessiv in Schritten von 20 °C. Die Masterkurven wurden basierend auf der Methode von William-Landel-Ferry (WLF)

und in Bezug auf eine Referenztemperatur von 25 °C mit Hilfe des Auswertungsprogramms BBS Win (Lanxess Deutschland GmbH) erstellt.

Loss Tangens Bildaufnahme

Im Gegensatz zu allgemein verbreiteten Untersuchungstechniken wie der Lichtmikroskopie oder der Transmissionselektronenmikroskopie, die aufgrund des mangelnden Auflösungsvermögens oder durch die schwierige Differenzierung chemisch sehr ähnlichen Kautschuktypen an ihre Grenzen stoßen, bietet die Rasterkraftmikroskopie die Charakterisierung rußgefüllter Kautschuksysteme im Nanometermaßstab. Der Loss Tangens ($\tan \delta$) reagiert äußerst empfindlich auf Homogenitätsschwankungen und Effekte auf der Längenskala des Polymers. Er ist durch die Spitzen-Proben-Wechselwirkung im repulsiven Kräftebereich aus dem Verhältnis zwischen Verlustmodul G'' und Speichermodul G' abzuleiten (Gleichung 4.18) und unabhängig von der Kontaktfläche der indentierenden Spitze. Durch den Vorteil der Berechnung des Loss Tangens aus zugänglichen Messgrößen (Gleichung 4.20) wird er zu einem wertvollen nahezu kalibrationsfreiem Materialparameter für die Interpretation von Bildkontrasten.

Für die Gewährleistung der Detektion der mechanischen Eigenschaften im repulsiven Kraftbereich des AM-Messmodus, wird ein Setpoint-Verhältnis von $A_1/A_0 = 0,3$ bis $0,4$ gewählt, sodass die Verschiebung des Phasenwinkels unter 90° gehalten werden kann.

Alle AFM-Untersuchungen wurden mit dem Cypher S (Asylum Research, Oxford Instruments Company) durchgeführt. Als Messsonden wurden AC160TS-Cantilever (Olympus) mit Federkonstanten von $k \sim 26$ N/m und Resonanzfrequenzen von $f_1 \sim 300$ kHz genutzt. Die Federkonstanten und Resonanzfrequenzen wurden individuell aus den Resonanzspektren ermittelt.

Um die Partikeldispersion, die BdR-Schichtdicke und dessen Materialverhalten statistisch beurteilen zu können, werden mindestens zehn $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM-Bilder pro untersuchte Probe mit einer rechnerischen Auflösung von $0,98$ nm pro Pixel aufgezeichnet. Auf Grundlage dieser Aufnahmen werden jeweils mehr als 1000 Partikel und 5000 Schichtdicken ausgewertet und für eine Charakterisierung der Kautschukcompounds herangezogen.

Loss Tangens Bildauswertung

Die Auswertung der Loss Tangens-Bilder erfolgte mit der Software Igor Pro (WaveMetrics) und analySIS (Olympus). Quantifiziert wird die Ausdehnung der BdR-Schicht durch die Erfassung der willkürlich ausgeprägten Konturen der Rußpartikeloberfläche und der Kautschukmatrix mit anschließender Ermittlung des Querschnitts.

Beruhend auf dem Delesse Theorem [94, 95], welches die direkte Proportionalität zwischen der Anschnittsfläche und dem Volumenanteil impliziert, eignet sich diese Methode unter Berücksichtigung statistischer Toleranzen für die Bestimmung der BdR-Dimensionen (Abbildung 6.13c).

Ein Vergleich der BdR-Schichtdicken des unvernetzten CB/BR/NR-Compounds ermittelt durch das chemische Verfahren der Kautschukextraktion und die bildliche Analyse rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen setzt die Kenntnis der Partikel- und Agglomeratdurchmesser im Compound voraus. Eine Partikelanalyse auf Grundlage der AFM-Bilder wurde für alle drei Proben angefertigt.

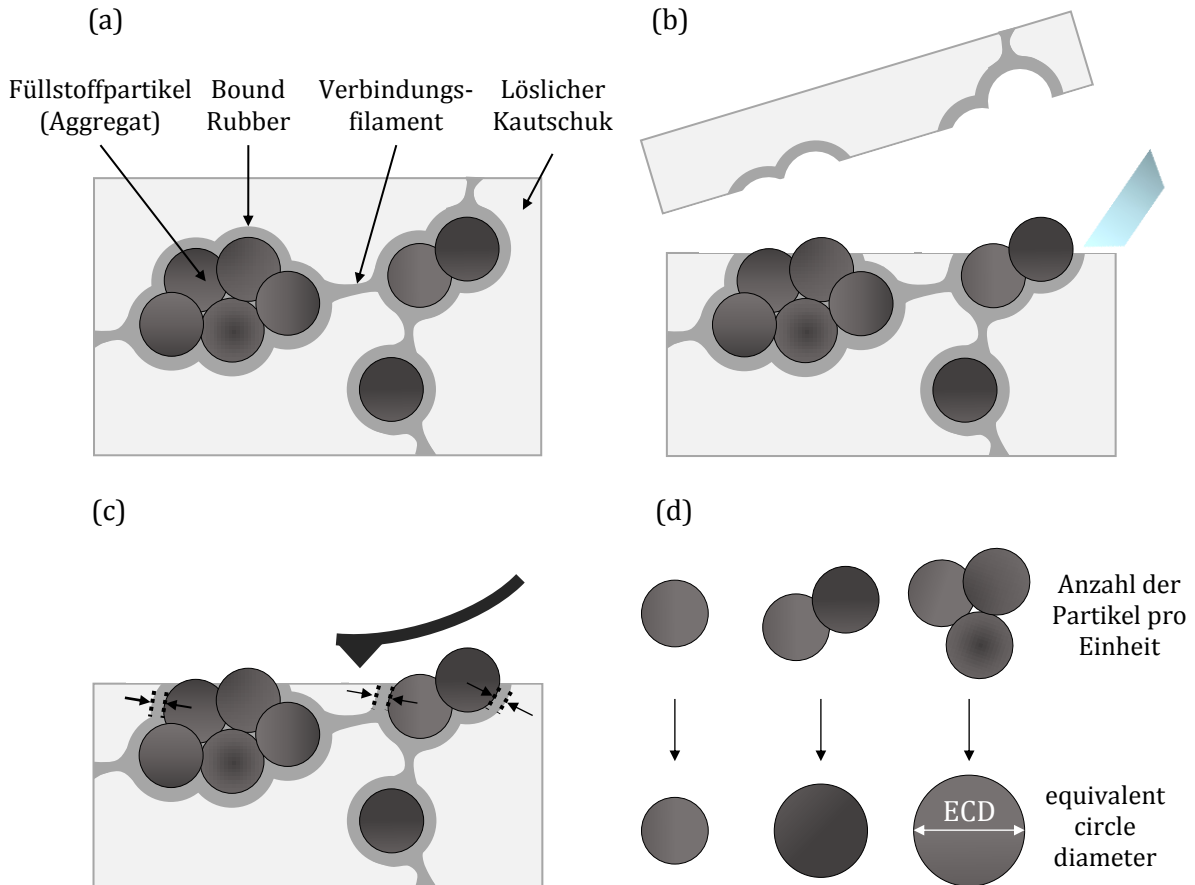


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der Loss Tangens-Bildauswertung, (a) Morphologischer Aufbau eines rußgefüllten Kautschukcompounds, (b) Anschnitt der Probe durch Tieftemperaturmikrotomie, (c) Bestimmung mechanischer Eigenschaften mittels Rasterkraftmikroskopie, (d) Auswertung der Partikel- und Aggregatdurchmesser für die Berechnung der Partikelgrößenverteilung

Die Ergebnisse werden in Form des Durchmessers des flächengleichen Kreises (engl. ECD, equivalent circle diameter) ausgedrückt (Abbildung 6.13d). Unter der Annahme, dass die BdR-Ausdehnung einen konstanten Wert annimmt, kann die Dicke der rußumhüllenden Schicht r_{BdR} mit Gleichung 6.2 berechnet werden.

$$V_{BdR} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{4\pi}{3} \left((r_{CB_i} + r_{BdR})^3 - r_{CB_i}^3 \right) z_{CB_i} \right) \quad (6.2)$$

Dabei beschreibt V_{BdR} das BdR-Volumen, ermittelt aus dem dichtekorrigierten Massenanteil des unlöslichen Kautschuks, r_{CB} den jeweiligen Partikelradius und z_{CB} die Anzahl der Partikel pro Einheit i der Größenverteilung. Die gewonnenen Daten können darüber hinaus für die Gehaltsbestimmung des Kautschuk-Füllstoff-Gels genutzt werden.

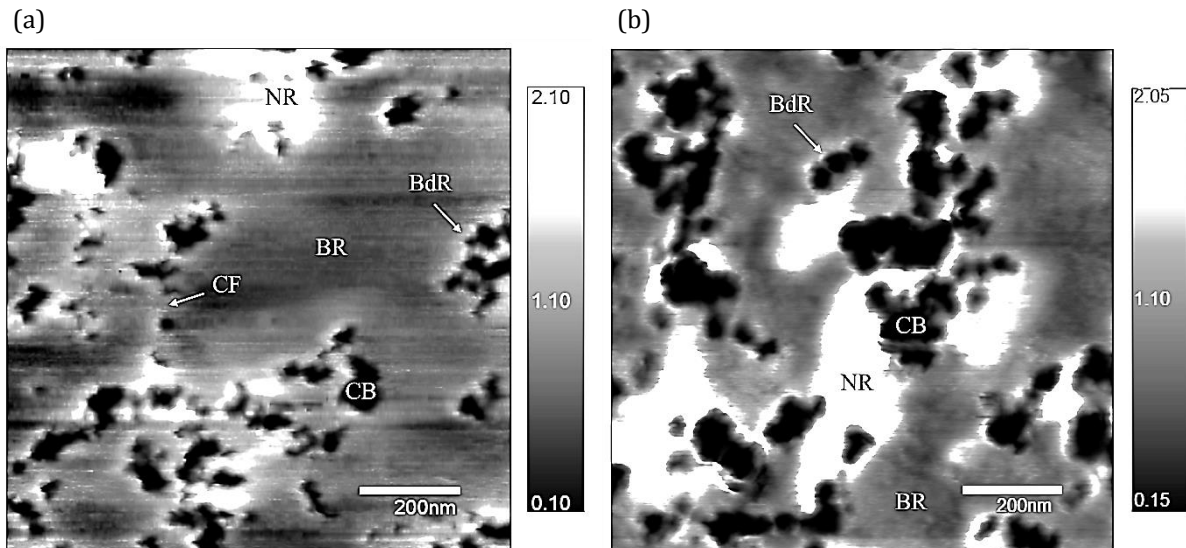


Abbildung 6.14: Loss Tangens-Aufnahme des CB/BR/NR-Compound, (a) unvulkanisiert und (b) vulkanisiert mit Bound (BdR) und Verbindungsfilamenten (CF)

Abbildung 6.14 zeigt die rasterkraftmikroskopischen Loss Tangens-Aufnahmen des vulkanisierten und unvulkanisierten CB/BR/NR-Compounds mit füllstoffumhüllenden BdR-Schicht sowie en Verbindungsfilamenten (eng. connecting filaments, CF).

6.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Korrelation der BdR-Dimensionen aus Extraktions- und Bildanalyse

Rußpartikel umschlossen von einer Polymermatrix können mit sphärischen Einschlüssen in einem undurchsichtigen Medium verglichen werden. Die Differenz zwischen dem scheinbaren und dem reellen Durchmesser [96, 97] wird durch den Ausschluss der ECD-Werte unter der Hälfte eines Einzelpartikeldurchmessers korrigiert.

Die Anzahl der Partikel pro Agglomerat wird aus dem Verhältnis des experimentell bestimmten Durchmessers eines Agglomerates und dem Primärpartikeldurchmesser berechnet. Vergleicht man die Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 6.15), unter der Annahme einer homogenen Mischung, kann ein Einfluss der Füllstoffverteilung auf die Entwicklung der BdR-Schichtdicke ausgeschlossen werden. Die Partikel und Agglomerate sind in allen Proben ähnlich verteilt und kommen meist in Zusammenschlüssen von zwei Partikeln vor. Einzelpartikel und Aggregate bestehend aus drei Partikeln sind ebenfalls weit verbreitet. Mit Anteilen von bis zu 2 % können größere Agglomerate mit mehr als zehn Partikeln detektiert werden.

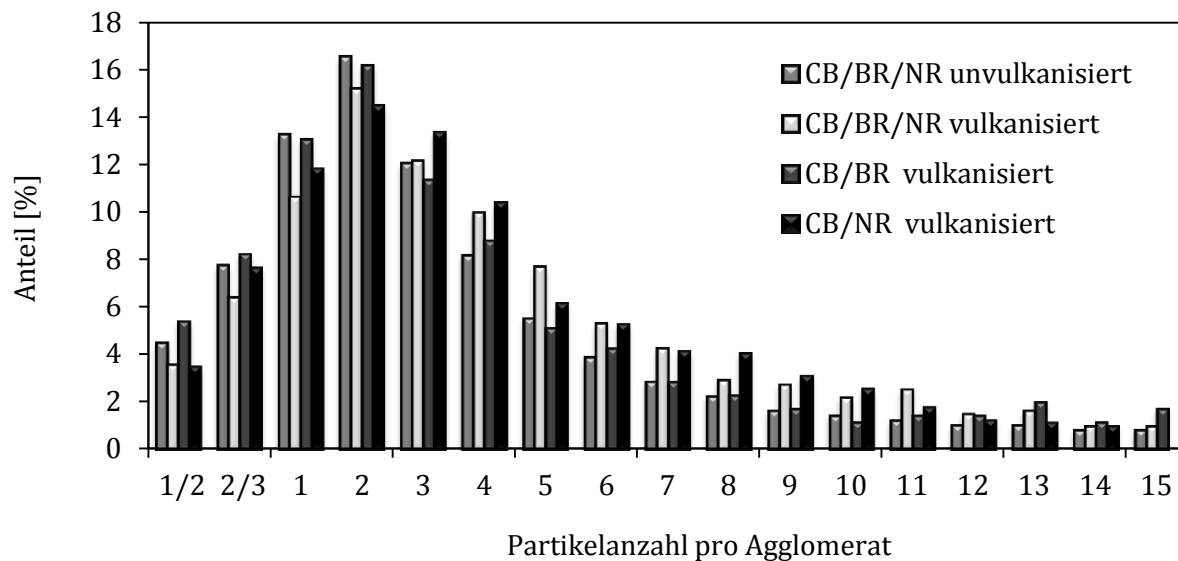


Abbildung 6.15: Partikelgrößenverteilung der Agglomerate in den untersuchten Kautschukcompounds

Die Ergebnisse der Kautschukextraktion und der Analyse der AFM-Bilder werden in Tabelle 6.8 aufgelistet. Die ermittelte BdR-Schichtdicken, die prozentualen Gehalte des Bound Rubbers sowie die Gehalte des Kautschuk-Füllstoff-Gels zeigen eine hohe Übereinstimmung innerhalb des statistischen Schwankungsbereichs, trotz grundlegend verschiedener Analysemethoden. Nach der Extraktion des löslichen Kautschuks beträgt der Anteil des Kautschuk-Füllstoff-Gels 48,4 %. Die Bestimmung der mittleren BdR-Schichtdicke sowie des reinen BdR-Anteils ergibt Werte von 5 nm und 23,0 %. Da in erster Näherung eine über alle Füllstoffeinheiten gleichmäßig verteilte Schicht angenommen wurde, können für die Ergebnisse des Extraktionsexperiments keine Standardabweichungen angegeben werden.

Die Ergebnisse der AFM-Untersuchung bestätigen die Werte der Extraktionsmethode innerhalb des Toleranzbereichs. Auf Grundlage der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen erreicht die BdR-Schicht eine Ausdehnung von $5,5 \pm 2,7$ nm. Dementsprechend liegen die Werte der berechneten Gehalte des Bound Rubbers und des Kautschuk-Füllstoff-Gels mit 26,2 Gew% und 50,5 Gew% leicht über den Ergebnissen des Extraktionsexperiments. Vergleichbare Extraktionsuntersuchungen von Leblanc et al. [20] mit 50 phr N 330 gefülltem cis-1,4 BR ergaben neben der Bestimmung der Extraktionskinetik einen BdR-Gehalt von 27 Gew%. Die Tendenz zu größeren BdR-Dimensionen kann durch die Anregung einer hohen AFM-Messfrequenz erklärt werden, da die Schichtdicke der Kautschukhülle in Abhängigkeit der zeitlichen Auflösung signifikant variieren kann [98]. Dieser Effekt basiert auf dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip [99, 67].

Ergebnisse	CB/BR/NR unvulk. Extraktion	CB/BR/NR unvulk. Bildanalyse	CB/BR/NR vulk. Bildanalyse	CB/BR vulk. Bildanalyse	CB/NR vulk. Bildanalyse
BdR-Schichtdicke [nm]	5,0	$5,5 \pm 2,7$	$6,6 \pm 3,0$	$8,2 \pm 3,8$	$8,2 \pm 3,2$
Mittlerer BdR-Gehalt [Gew%]	23,0	26,2	31,0	31,2	29,6
Mittlerer Gel-Gehalt [Gew%]	48,4	50,5	53,8	50,9	49,7

Tabelle 6.8: BdR-Schichtdicken und -Gehalte der untersuchten Compounds ermittelt durch Kautschukextraktion und Loss Tangens-Bildanalyse

Abbildung 6.16 zeigt den temperaturabhängigen dynamisch-mechanischen Loss Tangens und Schermodul der Kautschukmatrices BR (Buna CB 22) und NR (Defo 700).

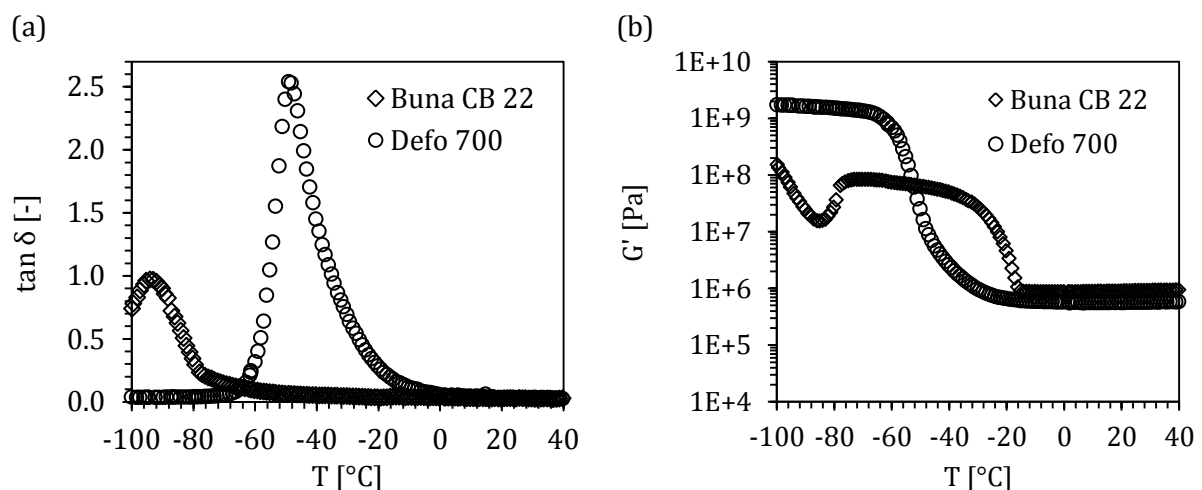


Abbildung 6.16: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Eigenschaften der Matrices Buna CB 22 und Defo 700 (a) Loss Tangens $\tan \delta$ und (b) Schermodul G'

Zu Beginn der Messungen, bei einer Temperatur von -100 °C, befinden sich beide Polymere in amorphem Zustand. Mit steigender Temperatur, verlassen die Moleküle des NR wie erwartet den Glaszustand bei einer Temperatur von -50 °C. Dagegen tritt infolge des langsamen Aufheizens eine Kristallisation des BR-Kautschuks bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur von etwa -95 °C auf. Dieser Effekt kann durch einen Anstieg des Speichermoduls bei einer Temperatur von circa -80 °C beobachtet werden. Am Schmelzpunkt des Polymers von etwa -30 °C fällt der Modul wieder ab. Die Glasübergangstemperatur der beiden Matrices wurde anhand des Loss Tangens-Maximums ermittelt.

Durch das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ist bekannt, dass hohe Frequenzen und tiefe Temperaturen bei entsprechenden Referenzwerten korrespondieren. Es ist anzunehmen, dass die Bewegung der Polymerketten während der Durchführung der AFM-Experimente bei einer Resonanzfrequenz von 300 kHz gehemmt ist. Eine Frequenz von etwa 300 kHz entspricht einer Messtemperatur von circa $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aufgrund der eingeschränkten Molekularbewegung können sich Polymerketten die an das Füllstoffnetzwerk gebunden werden nur schlecht lösen, sodass sich die BdR-Grenzschicht ausdehnt. Das effektive Volumen der umhüllenden Kautschukschicht steigt. Diese Beobachtung wird gestützt durch frühere Untersuchungsergebnisse von Que et al. [90]. Hier konnte mit Abbildung der Phasenverschiebung die Abnahme der BdR-Breite, gemessen als doppelte Schichtdicke, bei einer Temperaturerhöhung von Raumtemperatur auf $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ um 11 nm beobachtet werden. Die Erhöhung der Temperatur kommt einer Frequenzerniedrigung gleich. Aus diesem Grund sind die Loss Tangens Eigenschaften der BdR-Schale bei niedrigeren Frequenzen nur in einem engeren Bereich nachweisbar.

Auswertung der Loss Tangens Bildaufnahmen

Da es sich bei den Füllstoffen Corax N 326 und N 330 um gebräuchliche Ruße mit sehr ähnlichen spezifische Oberflächen und Oberflächenenergien [92] handelt, kann davon ausgegangen werden, dass der Füllstofftyp keinen entscheidenden Einfluss auf die Dimension der BdR-Schicht besitzt. Abbildung 6.17 stellt die morphologische Anordnung der Bestandteile in der vulkanisierten CB/BR/NR-Mischung mit 50 phr Füllstoff dar. Es lassen sich sowohl Füllstoffpartikel in der NR-Phase als auch in der BR-Phase erkennen. Unabhängig davon in welche Kautschukkomponente die Partikel eingebettet sind, besitzen alle Partikel eine Kautschukhülle, deren Zusammensetzung unbestimmt ist.

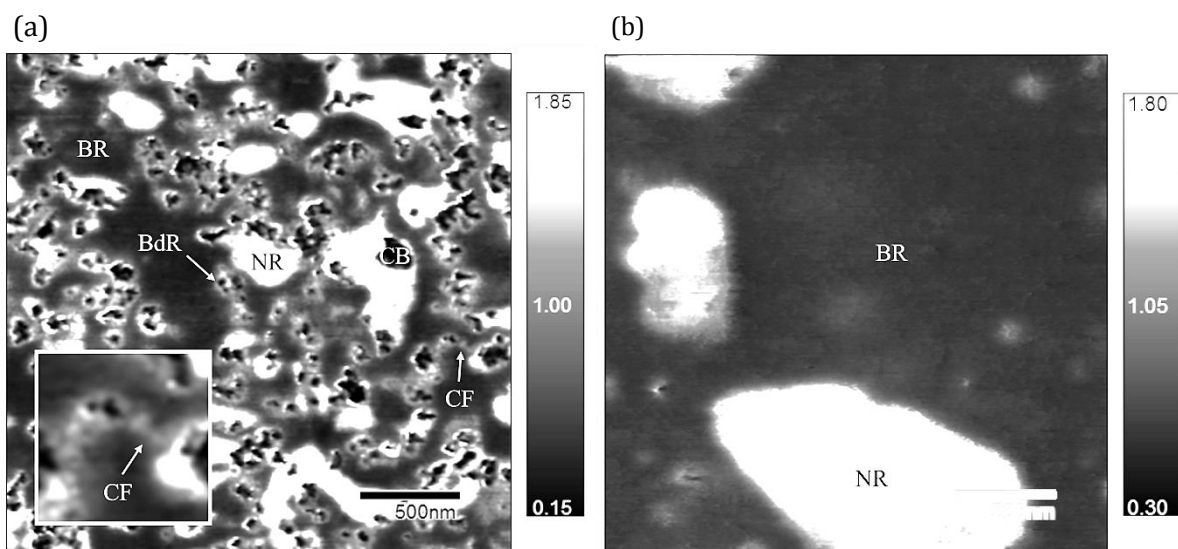


Abbildung 6.17: Loss Tangens-Aufnahmen, (a) zeigt den vernetzten CB/BR/NR-Compound mit Bound Rubber (BdR) und Verbindungsfilamenten (CF) sowie in der Vergrößerung die Dimension eines Verbindungsfilaments im Detail und (b) den vernetzten BR/NR-Compound

Der Vulkanisationsprozess führt zu einer deutlicheren Abgrenzung der verschiedenen Compoundphasen, da die Bewegung der Polymerketten durch die Vernetzung stark

eingeschränkt ist (Abbildung 6.14a, b und Abbildung 6.17a, b). Die Grenzflächen der Phasen sind ausgeprägt und erhöhen den Kontrast zwischen den einzelnen Bereichen. Bei genauer Betrachtung der Abbildung 6.17a wird deutlich, dass die BdR-Grenzphase Verbindungsfilamente über mehrere Nanometer (engl. Connecting filaments, CF) zwischen benachbarten Füllstoffeinheiten ausbildet.

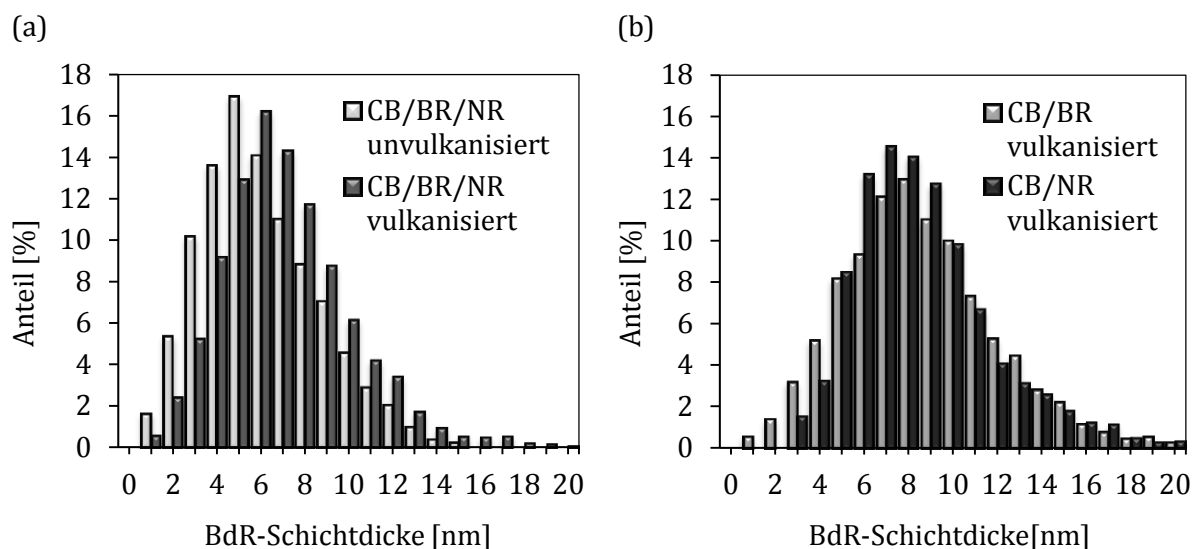


Abbildung 6.18: Verteilung der Bound Rubber-Schichtdicken ermittelt über Bildauswertung der Loss Tangens-Aufnahmen, (a) BdR-Schichtdicken in Abhängigkeit des Vulkanisationsprozesses und (b) BdR-Schichtdicken in Abhängigkeit der Kautschukmatrix

In diesem Fall kann die Schichtdicke der Kautschukhülle nicht konstant gehalten werden. Zusätzlich ist der Anteil des Bound Rubbers in der Kontaktzone angrenzender Partikel erhöht. Neben dem Vulkanisationsprozess führen diese morphologischen Effekte bei den untersuchten Compounds zu unterschiedlichen Verteilungen (Abbildung 6.17) der BdR-Schichtdicken.

Die AFM-Untersuchungen belegen, dass die BdR-Schicht des Vulkanisates im Vergleich zum unvulkanisierten Compound einen größeren Raum einnimmt. Die mittlere Schichtdicke beträgt $6,6 \pm 3,0$ nm und ist somit circa 1 nm breiter als die der unvernetzten Mischung. Unter Berücksichtigung, dass die polysulfide Vernetzung meist auf Brücken mit 3 bis 6 Schwefelatomen basiert und die Längenskala einer S-S-Bindung $0,206 \pm 0,002$ nm beträgt, ist anzunehmen, dass der Vulkanisationsprozess zu einer Aufweitung des BdR-Phase führt [100]. Während dieses Verarbeitungsschrittes werden die Doppelbindungen der Polymerketten aufgebrochen und teilweise mit benachbarten Ketten über kovalente Schwefelbindungen verknüpft.

Um darüber hinaus die Molekülaffinität von Mischkautschuksystemen im Vergleich zu Einzelkautschuksystem zu bewerten zu können, werden die mechanischen Eigenschaften der Mixturen CB/BR und CB/NR, jede mit 40 phr Füllstoffanteil, mittels Loss Tangens Bildanalyse untersucht.

Compoundphase	CB/BR/NR vulkanisiert	BR/NR vulkanisiert	CB/BR vulkanisiert	CB/NR vulkanisiert
tan δ [-] CB-reiche Phase	$0,3 \pm 0,2$	-	$0,3 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,4$
tan δ [-] BR-reiche Phase	$0,7 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,3$	-
tan δ [-] Bound Rubber	$1,4 \pm 0,3$	-	$1,3 \pm 0,3$	$2,1 \pm 0,2$
tan δ [-] NR-reiche Phase	$1,8 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$	-	$1,7 \pm 0,3$

Tabelle 6.9: Loss Tangens der Compoundphasen, ermittelt durch die Histogrammauswertung der Vulkanisate

Auffällig ist, dass die BdR-Schichtdicken der CB/BR- und CB/NR-Vulkanisate (Tabelle 6.8) keinen signifikanten Unterschied zeigen. Die BdR-Phasen besitzen im Mittel in beiden Systemen eine Dicke von 8,2 nm mit einer Abweichung von 3,8 bzw. 3,2 nm.

Die Grenzschicht des vulkanisierten Dreikomponentensystems ist im Mittel mit $6,6 \pm 3,0$ nm um 1,6 nm schmaler als die der CB/BR- und CB/NR-Compounds. Es ist anzunehmen, dass die partikelumhüllende Phase sowie die Phasengrenzschicht zwischen BR-Matrix und disperser NR-Phase aus demselben BR/NR-Verhältnis zusammengesetzt sind.

Wie die Tabelle 6.7 verdeutlicht, besteht der Unterschied zwischen den CB/BR/NR-, CB/BR- und CB/NR-Compounds in der Art und zugefügten Menge des Rußtyps, des Mineralöls, des Alterungsschuttmittels sowie des Schwefelvulkanisators. Möglicherweise besitzen diese Rezepturunterschiede einen entscheidenden Einfluss auf die BdR-Schichtdicke. Um den Effekt des Mischverfahrens sowie der Compoundzusammensetzung im Detail zu betrachten, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Interpretation des Loss Tangens

Das mechanische Verhalten von Polymeren ist temperatur- und zeit- beziehungsweise frequenzabhängig. Die hohe AFM Anregungsfrequenz kann offensichtlich eine höher Steifigkeit sowie einen höheren Loss Tangens im Vergleich zu niederfrequenten DMA-Messungen hervorrufen. Experimentell ermittelte Masterkurve für die BR- und NR-Matrices erlauben jedoch eine Gegenüberstellung der bestimmten Loss Tangens Werte (Abbildung 6.19). Bei einer AFM-Messfrequenz von 300 kHz, werden Loss Tangens Werte von 0,2 und 1,8 für den BR und NR erreicht. Die Ergebnisse der AFM-Untersuchung zeigen eine gute Übereinstimmung mit makroskopischen DMA- [62, 101, 102] und Ultraschallexperimenten [71, 72, 103], welche für eine Frequenz von 300 kHz einen Loss Tangens für BR von 0,5 und für NR von 1,7 liefern. Unter diesen Bedingungen befinden sich die Polymerketten des Bound Rubbers sowie der Kautschukmatrix als auch der disperse Phase in der Übergangsphase zwischen Glas- und Gummizustand.

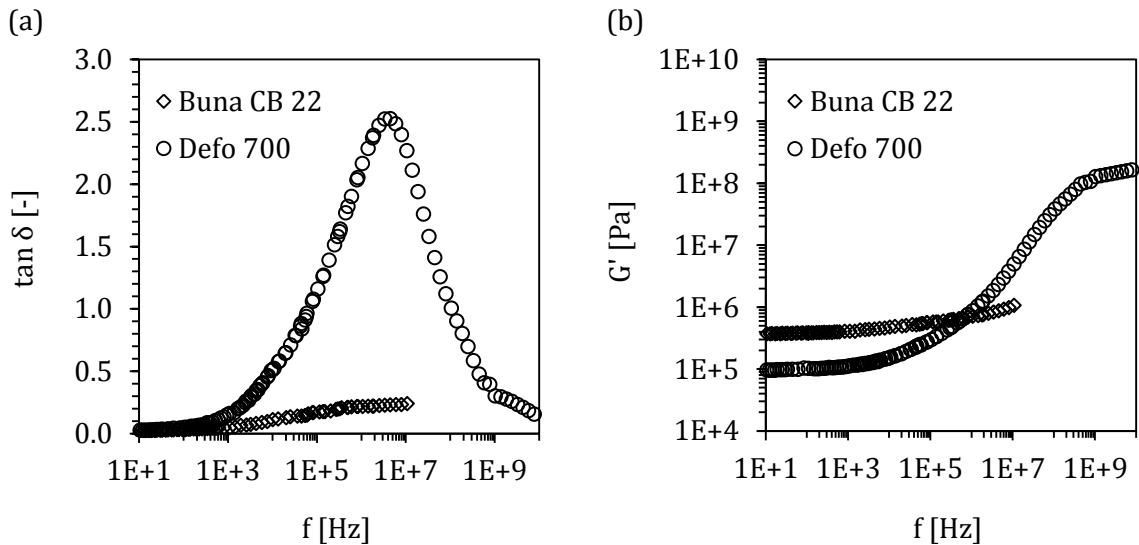


Abbildung 6.19: Frequenzabhängige Masterkurven der mechanischen Eigenschaften bei einer Referenztemperatur von 25 °C von Buna CB 22 und Defo 700, (a) Loss Tangens $\tan \delta$ und (b) Schermodul G'

Da die mechanischen Eigenschaften harter Füllstoffmaterialien wie Ruß oder Silikat schwierig zu bestimmen sind, existieren keine zuverlässigen Vergleichswerte. Wird für Ruß ein Elastizitätsmodul von 10 GPa angenommen [90], kann ein Loss Tangens von nahezu Null erwartet werden. Die Loss Tangens Eigenschaften der untersuchten Vulkanisate werden in Form von Histogrammen dargestellt (Abbildungen 6.20 und 6.21).

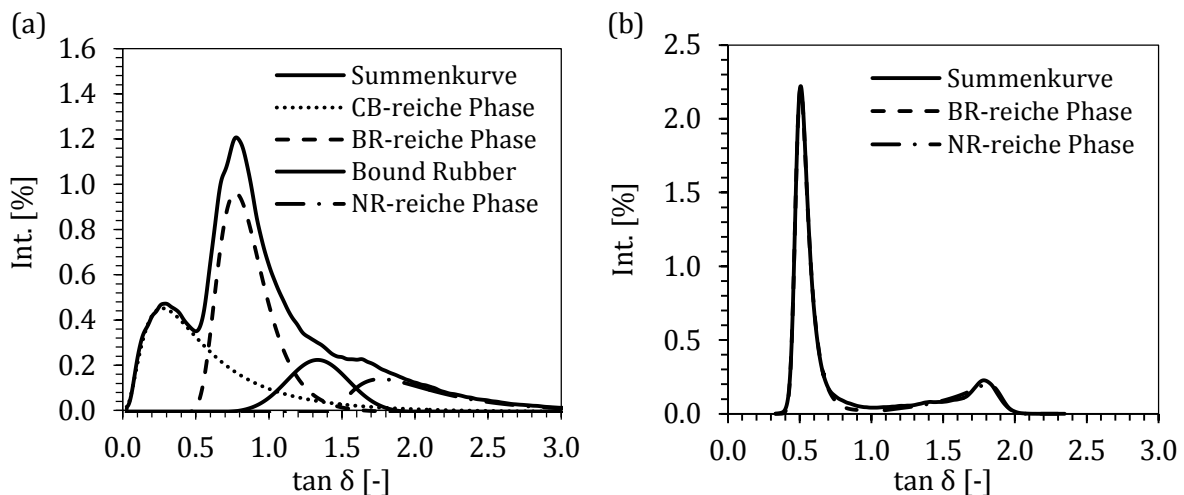


Abbildung 6.20: Loss Tangens Histogrammkurven von (a) der vulkanisierten CB/BR/NR Mixtur und (b) des vulkanisierten BR/NR Compounds ermittelt durch AFM

Die Profilkurven der Rohdaten werden in Abhängigkeit der Anzahl der Compoundbestandteile unter Annahme von Gauss- oder exponentiell modifizierten Gaussverteilungen (EMG) mit Hilfe der Software Igor Pro (WaveMetrics) entfaltet. Die berechneten Peaks können auf Grundlage der Peakposition den einzelnen Komponenten zugeordnet werden. Obwohl die Gaussfunktion f_{gau}

(Gleichung 6.3) häufig für die Beschreibung idealer Kurvenformen genutzt wird, werden diese Profile experimentell nur selten erfasst.

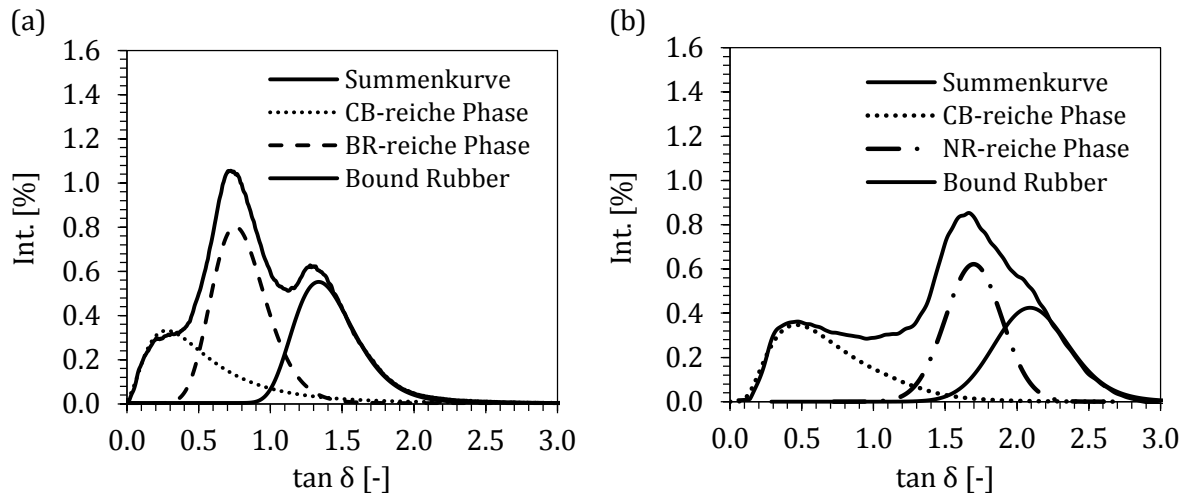


Abbildung 6.21: Loss Tangens Histogrammkurven von (a) der vulkanisierten CB/BR Mixtur und (b) des vulkanisierten CB/NR Compounds ermittelt durch AFM

$$f_{gau}(x) = h * \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (6.3)$$

Die Gaussfunktion wird beschrieben durch die Variable x , die Peakintensität h , den Mittelpunkt der Kurve μ und dessen Abweichung σ . Da die Phasen in einem Compoundsystem nicht mehr aus einzelnen Komponenten bestehen, sondern als Mischphasen zu betrachten sind, geben die Peaklagen und -flächen der ermittelten Kurven einen Hinweis auf den Hauptbestandteil einer Phase. Sie können jedoch nicht zur Quantifizierung des Volumenanteils einer Komponente des Systems herangezogen werden. Es wird daher die Beschreibung Komponenten-reiche Phase genutzt. In diesen Fällen eignet sich die exponentiell modifizierte Gaussfunktion (EMG) f_{emg} (Gleichung 6.4), eine Faltung der Gaussfunktion mit der Exponentialfunktion, für die Beschreibung der Kurvenprofile.

$$f_{emg}(x) = \frac{h\sigma}{\tau} \sqrt{\frac{\pi}{2}} * \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) * \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\sigma}{\tau} - \frac{x-\mu}{\sigma}\right)\right), \quad (6.4)$$

Diese multivariante Funktion (Gleichung 6.4) enthält die Konstante τ der exponentiellen Abklingfunktion und die ergänzende gaussische Fehlerfunktion, $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp^{-t^2} dt$ mit der Variablen t [104, 105]. Wie Abbildung 6.20a verdeutlicht, weisen die gefüllten Compounds einen zusätzlichen Peak auf, welcher keinem Mischungsbestandteile zugeordnet werden kann. Er wird entsprechend hier als Bound Rubber-Phase bezeichnet. Die AFM-Aufnahmen (Abbildungen 6.14, 6.17 und 6.22) zeigen, dass dieser Peak und dessen Loss Tangens-Messwert mit der glasähnlichen Kautschukhülle der Füllstoffpartikel, der Bound Rubber Phase, korreliert. Im CB/BR/NR-System liegen die $\tan \delta$ -Werte des BdR zwischen den Messergebnissen der BR-

reichen und NR-reichen Phase. Dies deutet auf die Einbindung der Rußpartikel in beide Phasen hin. Das $\tan \delta$ -Ergebnis des BdR ist demnach ein Mittelwert der CB/BR- und CB/NR-Übergangsphase. Ebenfalls sind in den Histogrammkurven des CB/BR- und CB/NR-Compounds (Abbildung 6.21a, b) die BdR-Phasen als separater Peak oder Schulter ausgeprägt. Ein Vergleich der Abbildungen 6.20a und 6.21 a, b macht deutlich, dass die Loss Tangens-Verteilungen der NR-enhaltenden Mixturen einen größeren Wertebereich umfassen. Für den Naturkautschuk wird ein höherer $\tan \delta$ -Wert gemessen, da sich die Kautschukmoleküle bei der modulierten AFM-Messfrequenz im Bereich des Glasübergangs befindet (Abbildung 6.19a). Im Vergleich zum BR, reduzieren die Methylgruppen des NR das freie Volumen der Kettensegmente und verringern die Kettenbeweglichkeit. Die Folge ist eine höhere Energiedissipation der NR-Domänen.

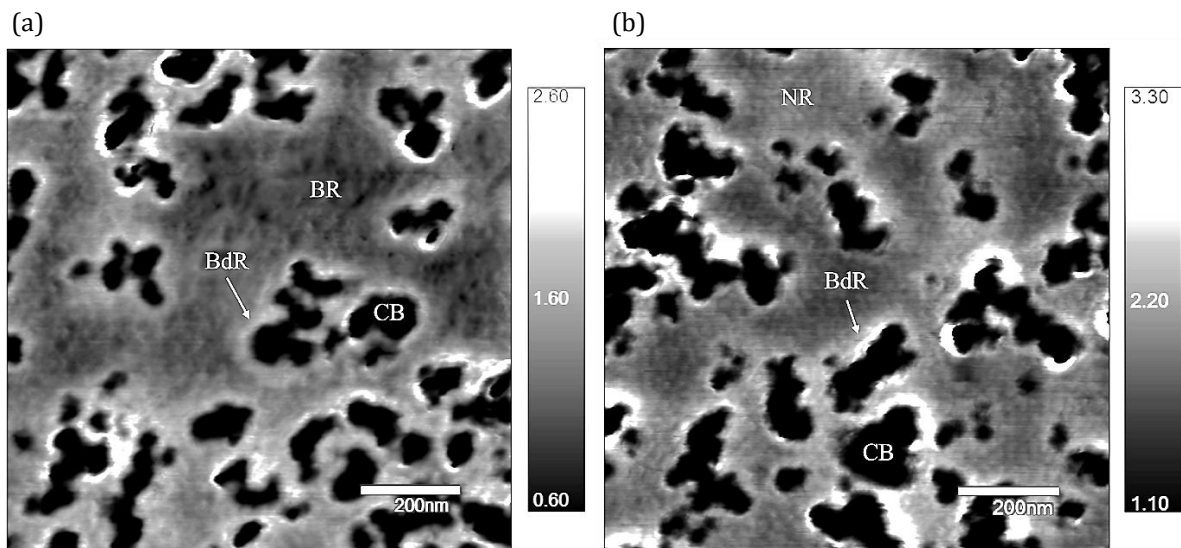


Abbildung 6.22: Loss Tangens-Aufnahmen, (a) des CB/BR und (b) des CB/NR Vulkanisates mit Bound Rubber (BdR)

6.2.5 Zusammenfassung

Üblicherweise ist die Interpretation nanomechanischer Eigenschaften auf Basis von AFM-Aufnahmen hoch komplex, da der standardmäßig detektierte Phasenkontrast elastische und adhäsive Verhaltensweisen miteinander kombiniert. Die neue amplitudenmodulierte AFM-Messtechnik visualisiert, dass komplexe, rußgefüllte Polymersysteme mit Hochauflösung durch die Loss Tangens-Abbildung quantifiziert werden können. Die Loss Tangens-Messwerte beschreiben dabei das Verhältnis aus Verlustmodul G'' und Speichermodul G' und zeigen eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus standardisierten Techniken wie der dynamisch-mechanischen Analyse oder der Ultraschallspektroskopie. Im Nanometermaßstab ist es möglich den häufig in Studien diskutieren Bound Rubber von der Polymermatrix zu differenzieren und dessen Schichtdicke zu messen. Auf diese Weise wurde die Grenzschicht verschiedener vulkanisierter und unvulkanisierter Natur- und Butadien-Kautschukcompounds im Vergleich zu Reinkomponenten bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die BdR-Schichtdicke nahezu unabhängig vom Vernetzungsgrad ist. Im Vergleich zu den Zweikomponenten-Systemen wurde im CB/BR/NR-Compound eine dünnere BdR-Hülle der eingebundenen Rußpartikel ermittelt. Die Vulkanisation des Polymers hingegen führt zu einer Erweiterung der Schichtdicke in einer

Größenordnung von 1 nm. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der BdR-Gehaltsbestimmung zwischen der konventionellen Extraktionsmethode und der analytischen Bildauswertung der Loss Tangens-Aufnahmen, bietet diese Methode zukünftig eine Alternative. Außerdem sind bisher nicht zugängliche Probensysteme wie vulkanisierte Kautschuke analysierbar. Dies ermöglicht dieser Methode vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der Industrie, wie beispielsweise der Reifentechnologie.

6.3 Einfluss des Rußtyps

6.3.1 Einführung

Die Verstärkung von Elastomeren durch kolloidale Füllstoffe, wie Ruß oder Silikat, spielt für die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Hochleistungskautschuken eine bedeutende Rolle.

Die Untersuchungsergebnisse von Li et al. [106] demonstrieren, dass u. a. die Größe der Füllstoffoberfläche die Kinetik von Kautschuken wie EDPM beeinflusst. Darüber hinaus zeigt speziell der Compound mit elektrisch leitfähigem Ruß im Vergleich zu standardisierten Industrierußen eine höhere Härte, Zugfestigkeit sowie einen gesteigerten Zugmodul durch die Zunahme des Vernetzungsgrades von Polymerketten mit der Partikeloberfläche.

Die Studie von Al-Hartomy et al. [107] verdeutlicht, dass die Struktur und spezifische Oberfläche von Rußen einen bedeutenden Effekt auf die dynamischen und dielektrischen Eigenschaften von Naturkautschuk-basierten Compounds ausübt. Je größer die spezifische Oberfläche und Oberflächenstrukturen der Füllstoffpartikel, desto niedriger ist die benötigte Füllstoffkonzentration, um vergleichbare Compouneigenschaften zu erzielen.

In der Arbeit von Müller [108] werden sowohl klassische als auch polymere Füllstoffe, wie Mikrogele, bezüglich ihrer elastomerverstärkenden Eigenschaften untersucht. Durch die Variation des Durchmessers, der Glasübergangstemperatur und der chemischen Struktur der Mikrogelpartikel kann ein ähnliches Verstärkungsniveau wie das von Ruß und Kieselsäure erreicht werden. Die höchste Verstärkung von gefüllten Compounds erzielen die Partikel, die die größte Härte Differenz zur weichen Kautschukmatrix aufweisen.

Da bei klassischen Füllstoffen wie Ruß zum Teil gegenläufige Effekte wie eine Festigkeitserhöhung mit einhergehender Elastizitätsverringering nachzuweisen sind, beschäftigt sich die Arbeit von Uhl [109] mit der Herstellung und Charakterisierung von Elastomerkompositen mit anisotropen modifizierten Schichtsilikaten. Die hohe Verstärkung ohne eine deutliche Verringerung der elastischen Eigenschaften zeigt das große Potential dieser neuen Werkstoffe für industrielle Anwendungen.

Generell kann das Verstärkungspotential von Füllstoffen auf zwei Effekte zurückgeführt werden, zum einen auf die Ausbildung eines physikalisch gebundenen aber flexiblen Füllstoffnetzwerkes und zum anderen auf eine starke Polymer-Füllstoff-Kopplung. Beide Effekte werden durch eine hohe Aktivität der spezifischen Partikeloberfläche hervorgerufen. Je komplexer die Oberflächenstruktur des Primärpartikels, desto größer ist der Verstärkungscharakter des

Füllstoffs. Für ein besseres Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehung von gefüllten Kautschuken ist es notwendig, den Einfluss von industriell relevanten Füllstoffen auf die mechanischen Eigenschaften eines Compoundsystems zu betrachten. Da die AMFM-Rasterkraftmikroskopie neben der Bildgebung zur Untersuchung nanomechanische Eigenschaften genutzt werden kann, wird in der folgenden Studie der Verstärkungseffekt verschiedener Rußtypen durch die Elastizität und den Energieverlust der Einzelkomponenten im Bulksystem bestimmt.

6.3.2 Compoundsysteme

Es wurden vier Compounds mit jeweils gleichen Gewichtsanteilen des hoch linearen Neodym-Butadien-Kautschuks (BR, Buna CB 22, Arlanxeo Deutschland GmbH) sowie des Naturkautschuks Defo 1000 (NR, TSR, Malaysia) untersucht. Die Zusammensetzungen in parts per hundred rubber (phr) sind in der Tabelle 6.10 aufgelistet.

Zusammensetzung	N 330 [phr]	N 550 [phr]	N 660 [phr]	N 774 [phr]
BR (Buna CB 22)	50	50	50	50
NR (Defo 1000)	50	50	50	50
Corax N 330	45	0	0	0
Corax N 550	0	47,7	0	0
Corax N 660	0	0	59	0
Corax N 774	0	0	0	64,5
Vivatec 500	18	18	18	18
Edenor C 18 98-100	3	3	3	3
Vulkanox 4020/LG	1	1,5	1,5	1,5
Vulkanox HS/LG	1,5	1,5	1,5	1,5
ZnO	4	4	4	4
Durez 29095	2	2	2	2
Antilux 654	1,25	1,25	1,25	1,25
Vulkacit NZ/EGC TBBS	1,4	1,4	1,4	1,4
Schwefel 90/95	2	2	2	2

Tabelle 6.10: Zusammensetzung der untersuchten Kautschukcompounds mit Variation des Rußtyps

Gemäß der ASTM-Norm zählen zu den verwendeten Füllstoffen der Aktivruß Corax N 330 sowie die halbaktiven Industrieruße Corax N 550, N660 und N 774 (Evonik GmbH). Industrieruße mit einer großen Partikeloberfläche und einer entsprechend hohen Verstärkungsaktivität wie der Corax N 330 werden häufig in die Lauffläche von Reifen eingearbeitet, um die notwendige Härte und Abriebfestigkeit zu gewährleisten. Rußtypen wie Corax N 550, N 660 und N 774 werden

meist für die Karkasse von Autoreifen genutzt und sorgen für eine hohe Nachgiebigkeit des Compoundsystems. Strukturelle Parameter der verschiedenen Rußtypen sind der Tabelle 3.2 zu entnehmen. Die Compounds wurden im Laborknetzer GK1.5E der Firma HF Mixing Group hergestellt. Die Mischkammer wurde auf einer konstanten Temperatur von 70 °C gehalten. Die Drehzahl der Walzen betrug bei einer Kammerfüllung von 65 bis 70 % 40 rpm. Die Vulkanisation der Kautschukplatten erfolgt über einen Zeitraum von 900 s bei einer Temperatur von 160 °C. Für die quantitativen AFM-Untersuchungen wurden die Kautschukproben standardisiert präpariert.

6.3.3 Untersuchungsmethoden

Dynamisch-mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen der Compoundmatrizes Defo 1000 (NR) und Buna CB 24 (BR) sowie der vier Rußvariationen werden an zylindrischen Proben mit einer Stärke von 2 mm und einem Durchmesser von 6 mm durchgeführt. Die temperaturabhängigen Messungen des Loss Tangens $\tan \delta$ und des Schermoduls G' erfolgten an einer Mettler Toledo DMA bei einer Frequenz von 10 Hz über einen Temperaturbereich von -100 °C bis 100 °C. Die Berechnung des Elastizitätsmoduls erfolgt nach Gleichung 4.47. Für einen Vergleich mit den durch die Rasterkraftmikroskopie ermittelten nanomechanischen Eigenschaften werden zeit-temperatur-äquivalente Masterkurven der Reinkomponenten erstellt. Hierfür wird innerhalb eines Bereichs von -80 °C bis 120 °C die Temperatur schrittweise um 20 °C erhöht, um das Relaxationsvermögen der Kautschukcompounds bei einem Frequenzdurchlauf von 0,01 Hz bis 1000 Hz zu prüfen. Die Entwicklung der Masterkurven erfolgt für eine Referenztemperatur von 25 °C mit Hilfe der Auswertungssoftware BBSWin (Lanxess Deutschland GmbH). Hier zeigt sich, dass der Butadien-Kautschuk Buna CB 24 ähnlich dem Buna CB 22 während der dynamisch-mechanischen Analyse bei konstanter Temperatur zur Kristallisation neigt.

Quantitative Rasterkraftmikroskopie

Die AFM-Messungen wurden ähnlich der im Kapitel 6.2 beschriebenen Untersuchung durchgeführt.

Die in Kapitel 5 der Arbeit bestimmten Frequenzverschiebungen Δf_2 und Elastizitätsmoduli E' der Kautschuke BR, NR und SBR werden zur Aufstellung der Kalibrationsfunktion genutzt. Zusätzlich wird durch die Kalibration der Frequenzverschiebung von Polycarbonat ein für die Berechnung des Elastizitätsmoduls notwendiger Parameter individuell für jede AFM-Spitze ermittelt.

Sichergestellt wird die statistische Bestimmung der Kenngrößen über eine Auswertung von mindestens zehn 2,5 μm x 2,5 μm Aufnahmen mit der rechnerischen Auflösung von 4,88 nm pro Pixel. Die Bildanalyse erfolgt mit Hilfe der Software Igor Pro (WaveMetrics). Die mechanischen Eigenschaften werden einzeln für jeden Bestandteil sowie für den Gesamtcompound (Gleichungen 6.5 und 6.6) ausgegeben.

$$\tan \delta_{\text{Comp}} = \sum \left(\tan \delta_i \cdot \frac{\text{Int}_i}{\sum \text{Int}_i} \right) \quad (6.5)$$

$$E'_{\text{Comp}} = \sum \left(E'_i \cdot \frac{\text{Int}_i}{\sum \text{Int}_i} \right) \quad (6.6)$$

In diesem Fall bezeichnen $\tan \delta_{\text{Comp}}$ und E'_{Comp} die Eigenschaften des Gesamtsystems. $\tan \delta_i$ die energiedissipativen und E'_i die elastischen Eigenschaften der Einzelkomponenten und Int_i die Intensität des Peaks eines Bestandteils im Histogramm.

6.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Dynamisch-mechanische Analyse

Die Modellvorstellung des Superpositionsprinzips, basierend auf der WLF-Methode, beschreibt die Äquivalenz von Zeit und Temperatur. Dies bedeutet, dass bei der Bestimmung von viskoelastischen Eigenschaften eines Polymers temperaturabhängige Messungen bei konstanter Frequenz und frequenzabhängige Messungen bei konstanter Temperatur zur gleichen Aussage führen. Beide Untersuchungen bilden dieselben elementaren auf molekularer Ebene ablaufenden Relaxationsprozesse ab.

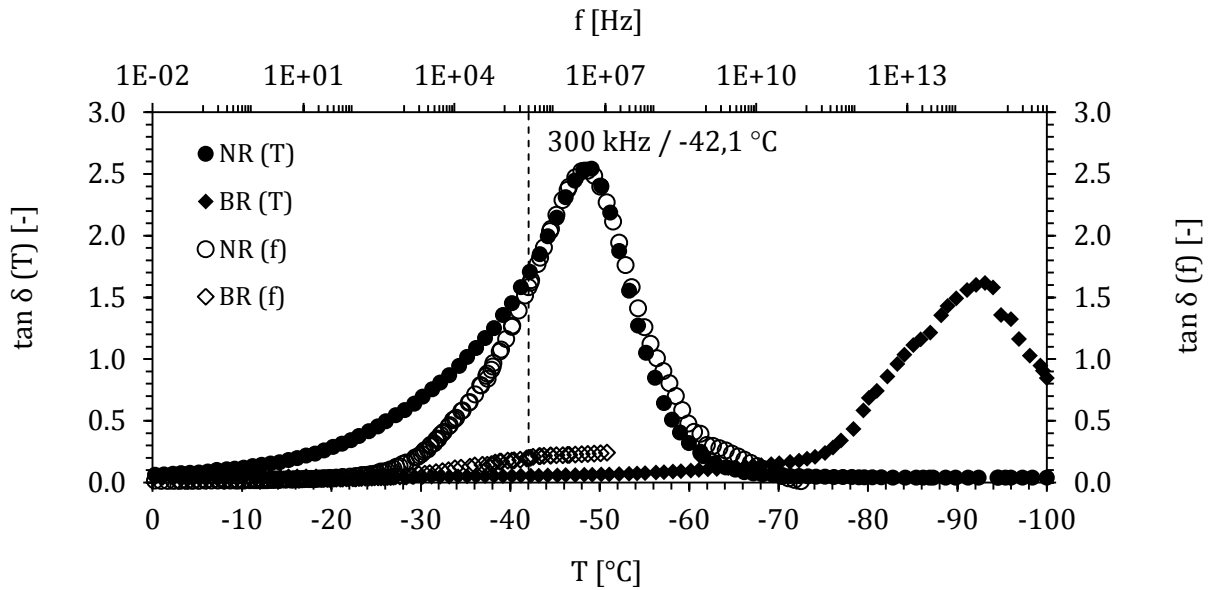


Abbildung 6.23: Loss Tangens aus DMA in Abhängigkeit der Temperatur T und Frequenz f

Die Überlagerung der mechanischen Eigenschaften der Reinkomponenten NR und BR, ermittelt aus der DMA bei einer konstanten Frequenz von $f = 10$ Hz und der Masterkurve bei einer Referenztemperatur von $T = 25$ °C (Abbildungen 6.23 und 6.24), gibt Aufschluss über die den AFM-Messfrequenzen ($f_1 \sim 300$ kHz und $f_2 \sim 1800$ kHz) entsprechenden Temperaturen. Für den Vergleich der Energieverluste und Elastizitäten müssen die Messwerte aus den DMA-Kurven bei Temperaturen von $-42,1$ °C bzw. $-48,3$ °C bestimmt werden.

Durch die Zugabe von Füllstoffen werden die Temperatur- und die Frequenzlage des Glasübergangs von Polymeren in der Regel nicht oder nur geringfügig beeinflusst. Dabei spielt es keine Rolle, wie stark die aktive Partikeloberfläche über kovalente Bindungen mit den Polymerelementen verankert ist. Wie die vorherige Studie zeigt, bildet sich an der Oberfläche von Rußen eine Polymerschicht, deren Beweglichkeit eingeschränkt ist. Diese Immobilisierung wird durch eine geänderte Dynamik der Polymerkettensegmente hervorgerufen.

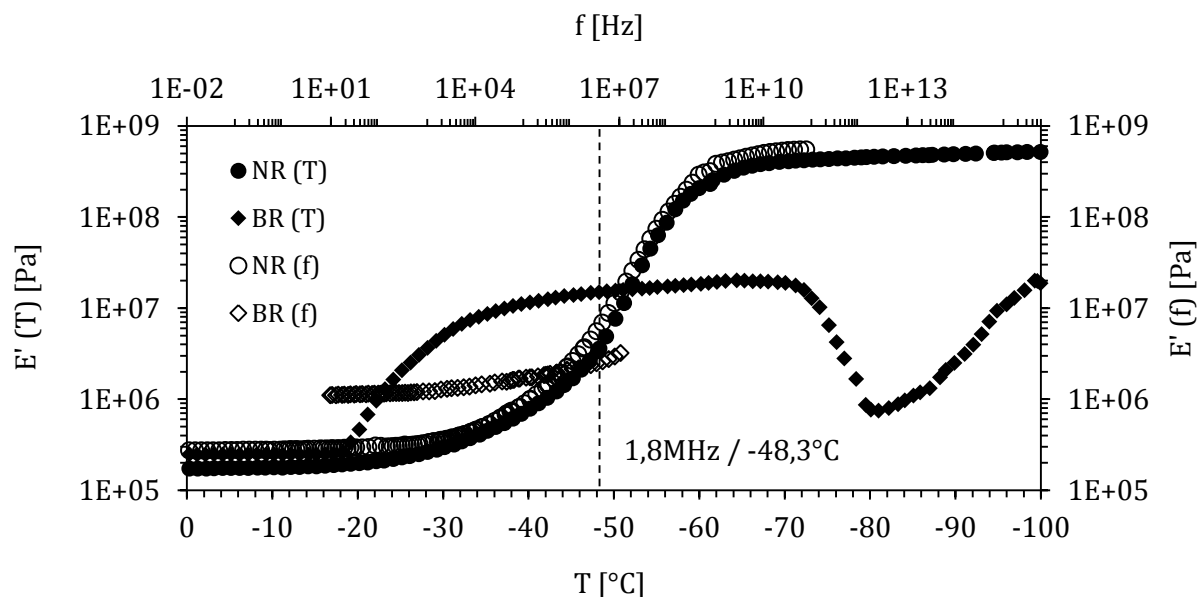


Abbildung 6.24: E'-Modul aus DMA in Abhängigkeit der Temperatur T und Frequenz f

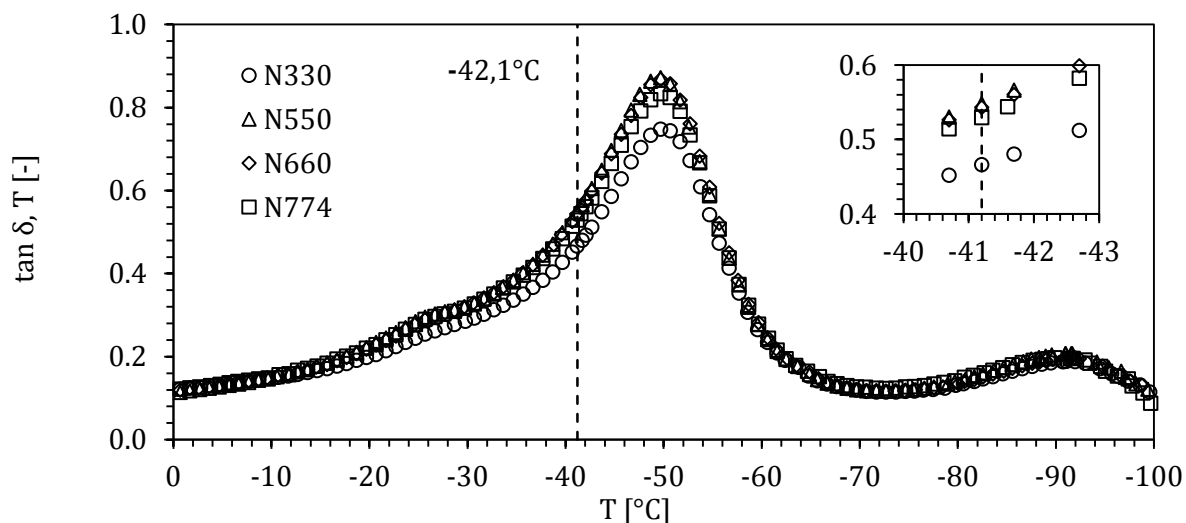


Abbildung 6.25: Loss Tangens der untersuchten Compounds aus DMA in Abhängigkeit der Temperatur T, das Inlay zeigt die mechanischen Eigenschaften bei -42,1 °C, diese Temperatur korreliert mit der AFM-Messfrequenz f_1

In den Abbildungen 6.25 und 6.26 sind temperaturabhängige Messungen des Energieverlustes $\tan \delta$ und des Elastizitätsmoduls E' für die betrachteten Compounds dargestellt. Korreliert man

die maximalen Verlustfaktoren $\tan \delta_{\max}$ der Reinkomponenten mit denen der Mischsysteme, zeigt sich, dass die Art des Füllstoffs zwar keine Auswirkung auf die Temperaturlage des Glasübergangs besitzt, jedoch die mechanischen Verhaltensweisen des Compounds im Übergangszustand deutlich variieren.

Qualitativ können die unterschiedlichen Energieverlust zwischen Reinkomponenten und gefüllten Systemen durch die Immobilisierung der Polymerketten im Bound Rubber sowie durch den Verstärkungscharakter der Füllstoffe mit Auswirkung auf den gesamten Compound erklärt werden. Die erhöhten Elastizitätsmoduli sind auf die Abschirmung eines Polymeranteils durch Füllstoffpartikel vor äußerer Deformation zurückzuführen.

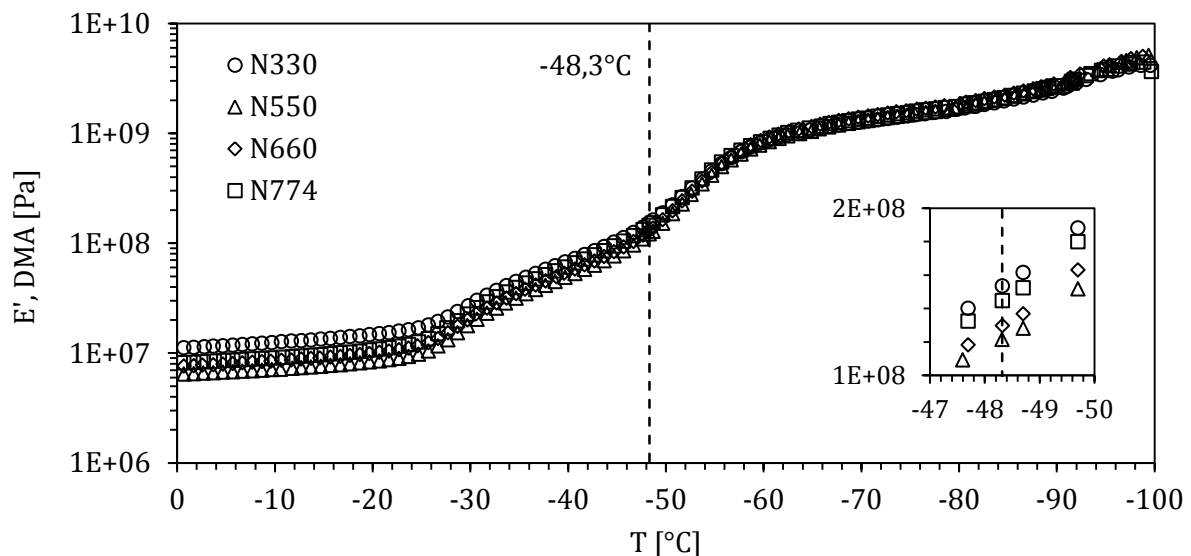


Abbildung 6.26: E'-Modul der untersuchten Compounds aus DMA in Abhängigkeit der Temperatur T, das Inlay zeigt die mechanischen Eigenschaften bei -48,3 °C, diese Temperatur korreliert mit der AFM-Messfrequenz f_2

Die Ausprägung der mechanischen Eigenschaften der einzelnen Compounds (Inlay, Abbildungen 6.25 und 6.26) ist an die Größe sowie an die Struktur der relativen Partikeloberfläche geknüpft. Je aktiver die Oberflächenbeschaffenheit des Rußtyps, wie im Falle des N 330, desto stärker ist die Abnahme des maximalen Verlustfaktors. Auch bei inaktiveren Rußen (N 550, N 660, N 774) ist eine Reduktion des Energieverlustes zu beobachten, da durch die Ankopplung der Polymerketten an die Füllstoffoberfläche das Relaxationsvermögen eingeschränkt wird.

Bildanalyse und Histogrammauswertung

Die Abbildungen 6.27 bis 6.30 zeigen die morphologische Anordnung sowie die Materialeigenschaften der CB/BR/NR-Vulkanisate.

Deutlich zu erkennen sind die unterschiedlichen Größenordnungen der Füllstoffpartikel ebenso wie die einheitliche Dispersion der Partikel in der Matrix. Insbesondere in den Aufnahmen des Energieverlustes zeigen sich die füllstoffumhüllenden BdR-Schichten. Da im Vergleich zum Aktivruß N 330 die kommerziellen Industrieruße N 550, N 660 und N 774 vergleichbar große spezifische Oberflächen und Oberflächenenergien besitzen, ist nachvollziehbar, dass die

umhüllenden Bound Rubber-Schichten in ähnlichen Dimensionen vorliegen. Die Bound Rubber-Phase des N 330 nimmt dagegen einen höheren Anteil des Gesamtsystems ein und bildet eine netzwerkartige Struktur aus.

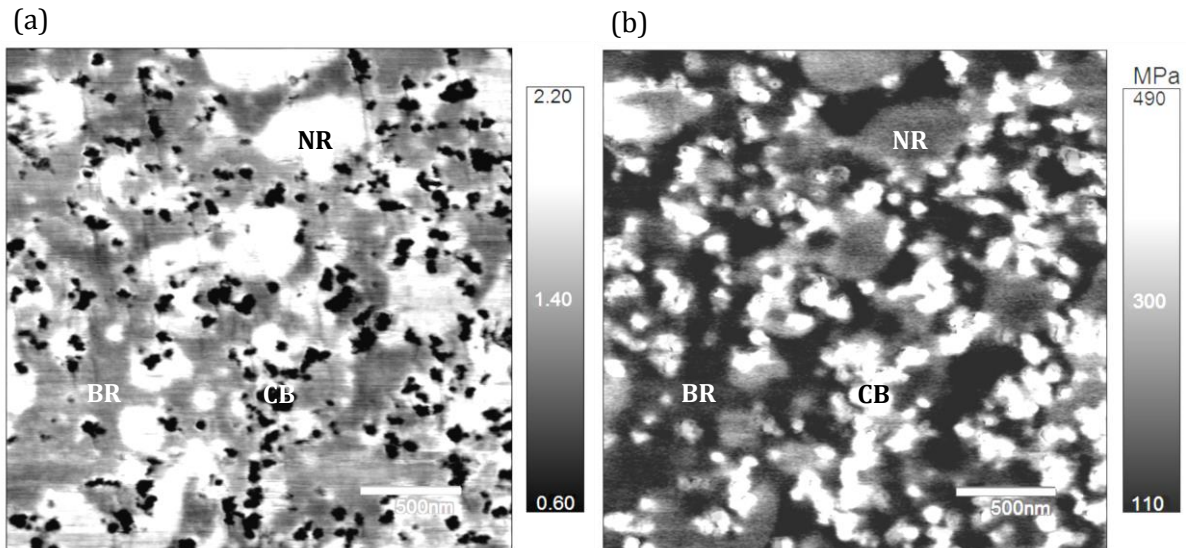


Abbildung 6.27: CB/BR/NR-Compound mit Rußtyp N 330, (a) Loss Tangens $\tan \delta$ und (b) Elastizitätsmodul E'

Sowohl in ihren elastischen als auch in ihren energiedispersiven Eigenschaften unterscheiden sich die verschiedenen Komponenten der Compounds. Die ermittelten Loss Tangens der einzelnen Phasen der Mischung entsprechen denen der Reinkomponenten (siehe 4.4 Dynamisch-mechanische Analyse).

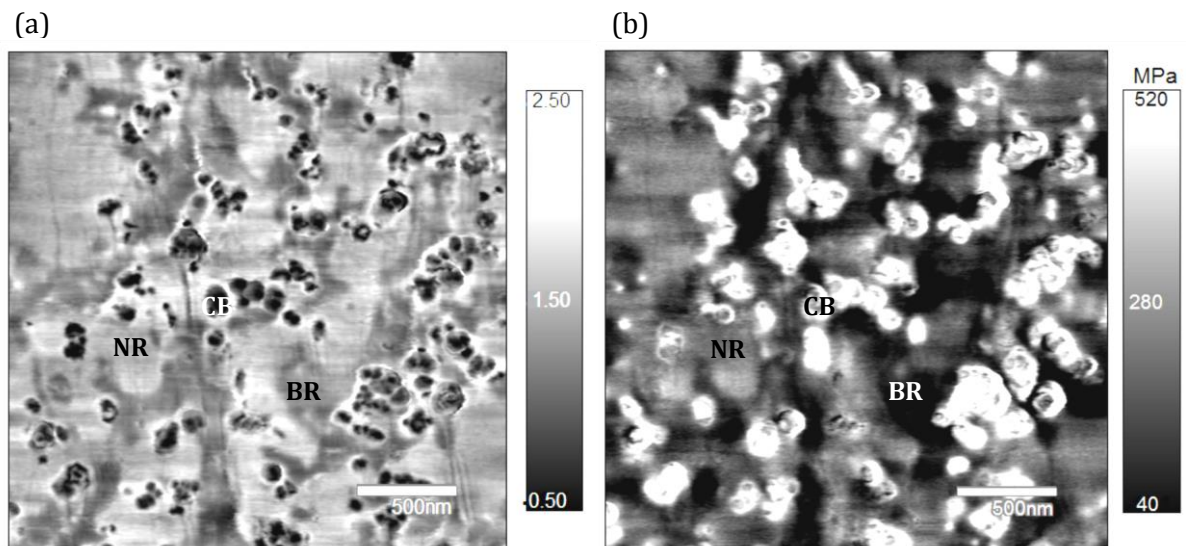


Abbildung 6.28: CB/BR/NR-Compound mit Rußtyp N 550, (a) Loss Tangens $\tan \delta$ und (b) Elastizitätsmodul E'

Sie liegen für die NR-reiche Phase in einem Bereich von 1,3 bis 1,8 und für die BR-reiche Phase auf einem Niveau von 0,4 bis 0,7. Die Elastizitäten hingegen werden maßgeblich durch die

Zugabe des Füllstoffs erhöht und erreichen für die NR-reiche Phase Werte von 150 bis 200 MPa und für die BR-reiche Phase Moduli von 80 bis 145 MPa.

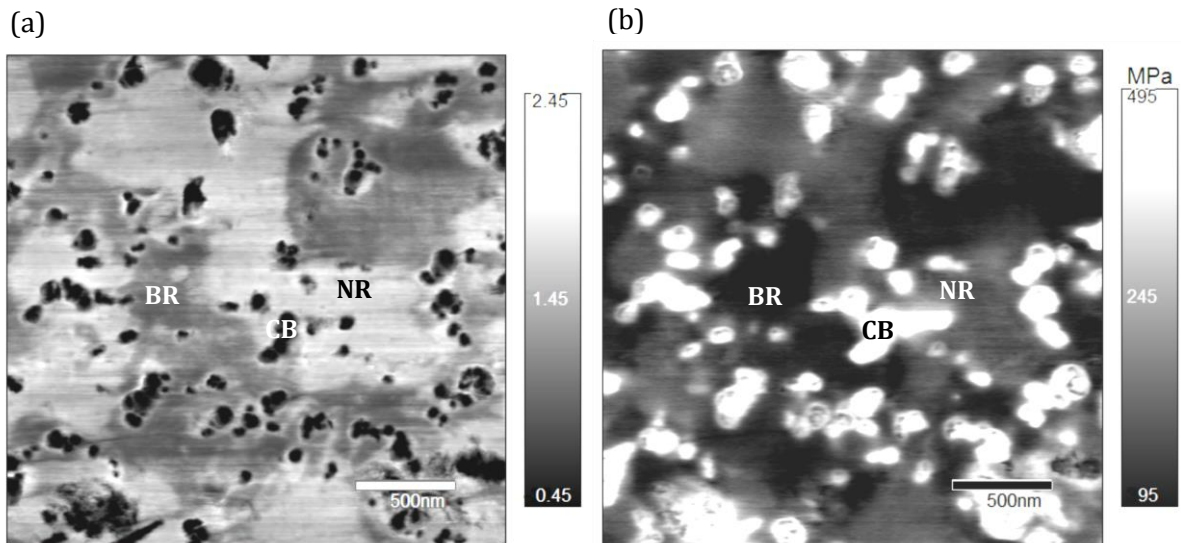


Abbildung 6.29: CB/BR/NR-Compound mit Rußtyp N 660, (a) Loss Tangens $\tan \delta$ und (b) Elastizitätsmodul E'

Die Ergebnisse der AFM-Bildanalyse sind in Form von Histogrammkurven (Abbildung 6.31) dargestellt. In der Gegenüberstellung der Summenkurven werden die Analogien zwischen den Compounds mit den Rußtypen N 550, N 660 und N 774 sichtbar. Das Vulkanisat mit dem Füllstoff N 330 grenzt sich hingegen durch die Verschiebung der gesamten Kurve in Richtung höherer Werte und eine engere Verteilung der mechanischen Eigenschaften ab.

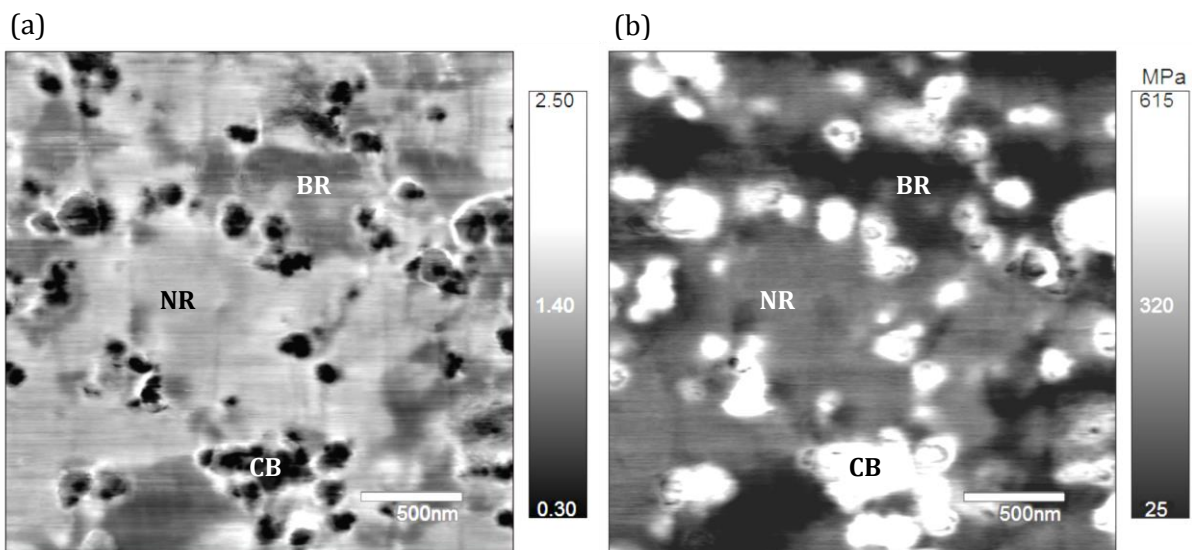


Abbildung 6.30: CB/BR/NR-Compound mit Rußtyp N 774, (a) Loss Tangens $\tan \delta$ und (b) Elastizitätsmodul E'

Nach Betrachtung des Gesamtsystems wurden die Profilkurven entsprechend der Anzahl an Hauptbestandteilen unter Anwendung der Kurvenentfaltung nach Gauss oder der exponentiell modifizierten Gaussfunktion analysiert (Gleichungen 6.3 und 6.4).

Rußtyp	$\tan \delta_{\text{AFM}}$ NR-reiche Phase [-]	$\tan \delta_{\text{AFM}}$ Bound Rubber [-]	$\tan \delta_{\text{AFM}}$ BR-reiche Phase [-]	$\tan \delta_{\text{AFM}}$ Ruß-reiche Phase [-]	$\tan \delta_{\text{AFM}}$ Compound [-]	$\tan \delta_{\text{DMA}}$ Compound [-]
N 330	$1,3 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,3$	0,5
N 550	$1,7 \pm 0,8$	$1,1 \pm 0,6$	$0,4 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	0,6
N 660	$1,8 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,6$	$0,6 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,3$	0,6
N 774	$1,7 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,6$	$0,5 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,4$	0,6

Tabelle 6.11: Loss Tangens $\tan \delta$ der CB/BR/NR-Compounds mit verschiedenen Rußtypen

Beispielhaft werden die Fits an der Summenkurve des N 550-Compounds in der Abbildung 6.32 gezeigt. Die bestimmten Peaks können den Phasen der Mischungen auf Basis des Bildkontrastes und der Peakposition im Histogramm zugeordnet werden. Im vorherigen Kapitel zur Bound Rubber Analyse ist die detaillierte Vorgehensweise der Kurvenauswertung beschrieben. Auch bei dieser Studie ist der Bound Rubber entscheidend am Compoundsystem beteiligt.

Rußtyp	E'_{AFM} BR-reiche Phase [MPa]	E'_{AFM} NR-reiche Phase [MPa]	E'_{AFM} Bound Rubber [MPa]	E'_{AFM} Ruß-reiche Phase [MPa]	E'_{AFM} Compound [MPa]	E'_{DMA} Compound [MPa]
N 330	144 ± 39	203 ± 65	230 ± 63	334 ± 127	181 ± 55	153
N 550	91 ± 29	151 ± 31	191 ± 43	312 ± 164	139 ± 40	121
N 660	87 ± 28	149 ± 37	186 ± 51	295 ± 171	129 ± 40	129
N 774	82 ± 47	190 ± 36	247 ± 95	322 ± 126	157 ± 50	144

Tabelle 6.12: Elastizitätsmodul E' der CB/BR/NR-Compounds mit verschiedenen Rußtypen

Der Energieverlust des Bound Rubbers liegt zwischen den Niveaus der BR- und NR-reichen Phase bei 1,1 bis 1,2, während die Elastizität deutlich höhere Werte als die der Kautschuke von 190 bis 250 MPa erreicht. In Abhängigkeit des Typs werden die Rußpartikel mehr oder weniger in die Kautschukphase eingebunden. Zwar wird für den Aktivruß N 330 der höchste Loss Tangens von 0,3 ermittelt, gleichzeitig wird jedoch auch eine höhere Elastizität im Vergleich zu den Moduli der Industrieruße nachgewiesen.

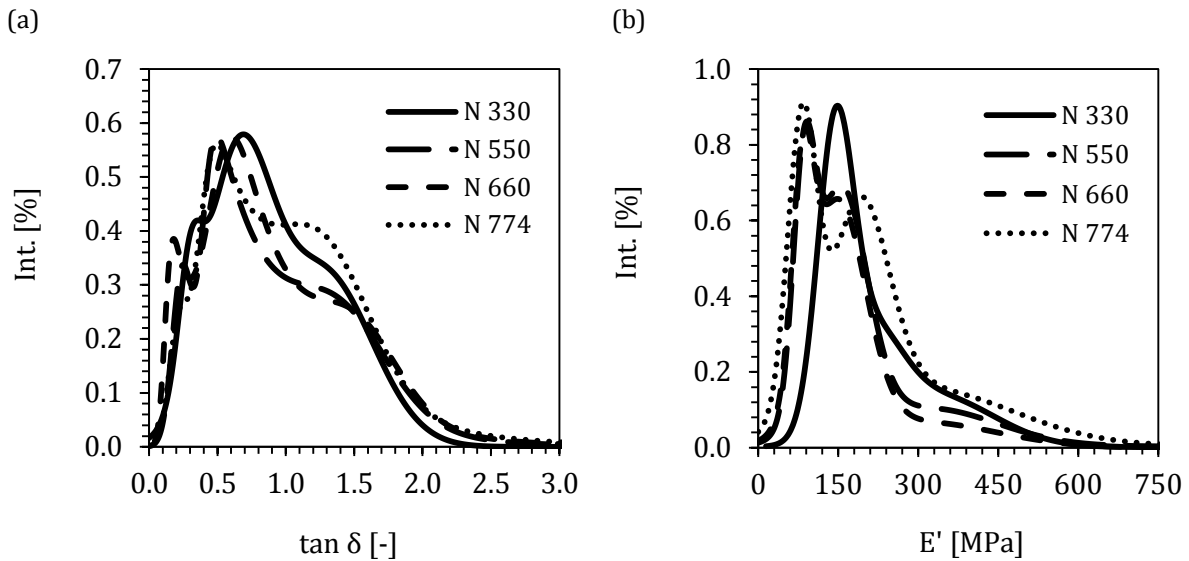


Abbildung 6.31: Loss Tangens (a) und E'-Modul (b) Histogramme der untersuchten Compounds aus AFM in Abhängigkeit des Rußtyps

Insgesamt besitzt der N 330-Compound eine engere Verteilung der mechanischen Eigenschaften. Dagegen sind in den Mischungen der inaktiveren Industrieruße die jeweiligen Eigenschaften der Einzelkomponenten deutlich ausgeprägter. Dies veranschaulicht die starke Kopplung zwischen der N 330-Partikeloberfläche und den Polymerketten des Bound Rubbers, welche sich verfestigend auf das BdR-Netzwerk innerhalb der Kautschukphase und damit auf den Gesamtcompound auswirkt. Insbesondere der aus der Gleichung 6.5 berechnete Loss Tangens des gesamten Compounds $\tan \delta_{\text{Comp}}$ zeigt mit den gemessenen Werten der dynamisch-mechanischen Analyse eine gute Übereinstimmung. Auch die kalibrierten Compoundelastizitäten E'_{Comp} aus AFM-Untersuchungen korrelieren, in ähnlichem Trend, mit den Ergebnissen der makroskopischen Messtechnik.

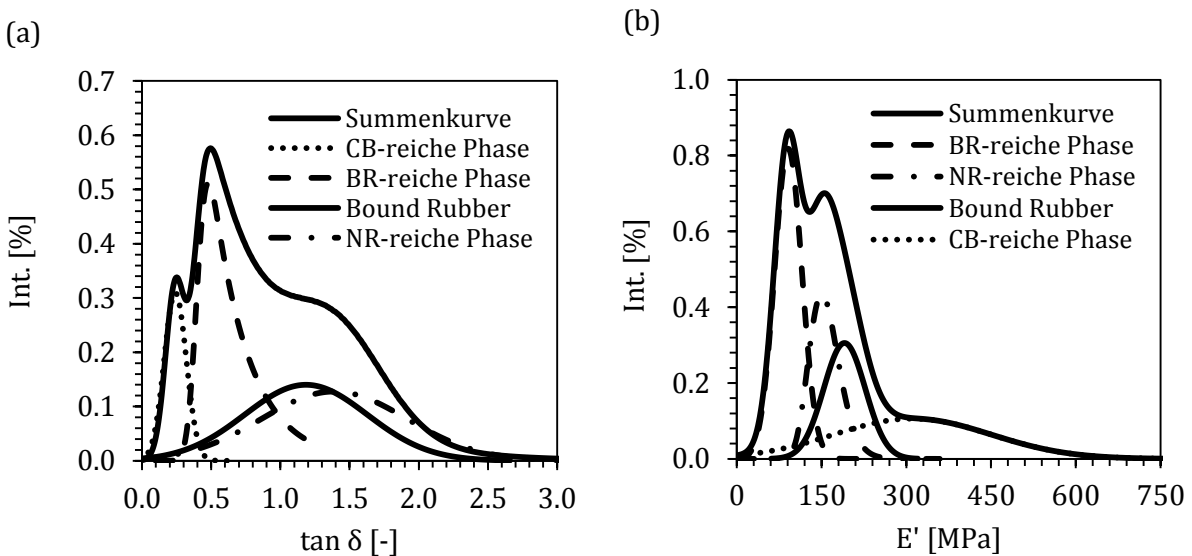


Abbildung 6.32: Loss Tangens- (a) und E'-Modul- (b) Ergebnisse der Kurvenentfaltung des mit dem Rußtypen N 550 gefüllten Vulkanisates

6.3.5 Zusammenfassung

Die häufig zur Charakterisierung von Kautschukcompounds verwendeten Untersuchungstechniken wie TEM, SAXS oder DMA liefern unabhängig voneinander morphologische Strukturen bzw. mechanische Eigenschaften. Der Verstärkungscharakter eines Füllstoffs wird zum einen maßgeblich durch die Kopplung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung und zum anderen durch die Reichweite des Füllstoff-Füllstoff-Netzwerks geprägt. Mit der Anwendung der AMFM-Rasterkraftmikroskopie wird gezeigt, dass die dynamisch-mechanischen Eigenschaften von Polymeren signifikant von der Art des Füllstoffs beeinflusst werden. Zur Korrelation der rasterkraftmikroskopischen Ergebnisse werden Messwerte der dynamischen-mechanischen Analyse im Tieftemperaturbereich herangezogen. Insbesondere die Untersuchungen der Energieverluste zeigen dabei eine gute Übereinstimmung. Es geht hervor, dass die unterschiedlich starke Abnahme des Loss Tangens und des Speichermoduls, ausgehend vom ungefüllten Compound, auf die voneinander differierende Größe des Füllstoffdurchmessers und der damit verbundenen Partikeloberfläche und Oberflächenenergie zurückgeführt werden kann. Je aktiver die Oberflächenstruktur des Rußtyps, desto mehr verändert sich die Kinetik der Polymerkettensegmente in der Füllstoffumgebung. Durch die Art und Menge eines zugegebenen Füllstoffs kann somit das Verhalten und die technologische Eignung eines Hochleistungskautschuks entscheidend gesteuert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Rasterkraftmikroskopie bildet mit der Untersuchung verschiedener Kautschukkomponenten, Rußtypen und deren Mischverhalten die Basis für die Betrachtung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung.

Bislang werden die Materialeigenschaften im AFM als Mischkontrast dargestellt. Die Interpretation kann daher meist nur mit Hilfe bekannter Probeneigenschaften erfolgen. Der Phasenkontrast des intermittent contact mode bietet neben der Topographie die Abbildung oberflächennaher Informationen und feiner morphologischer Strukturen mit hoher lateraler Auflösung. Die Interpretation ist jedoch komplex, da die Phasenverschiebung aus einer Kombination von Elastizitäts- und Adhäsionseigenschaften resultiert.

Die entwickelte amplituden- und frequenzmodulierte Methode ist in der Lage die viskoelastischen Informationen in die elastischen und energiedispersiven Merkmale aufzuspalten. Dies zeigt das große Potential dieser Messtechnik. Durch die Oszillation der Messspitze werden die AFM-Untersuchungen im Hochfrequenzbereich durchgeführt. In der Regel wird für die Bestimmung des Loss Tangens die Grundschiwingung, für die Untersuchung des Elastizitätsmoduls die erste harmonische Oberschiwingung genutzt.

Für einen Vergleich der Ergebnisse aus quantitativen Messtechniken ist eine Kalibration des amplitudenabhängigen Loss Tangens, als Verhältniswert aus dissipierende und gespeicherter Energie, nicht notwendig. Um jedoch frequenzabhängige Materialelastizitäten mit größtmöglicher Genauigkeit bestimmen zu können, werden für die Entwicklung einer Kalibrationsfunktion etablierte Verfahren, wie die Nanoindentation, die Ultraschallspektroskopie und die dynamisch-mechanische Analyse herangezogen. Durch die großen Elastizitätsunterschiede der Compoundmaterialien in komplexen Systemen und dem Einfluss der AFM-Spitzengeometrie werden die Parameter der Funktion für jede Untersuchung an den betrachteten Bereich angepasst. Es werden, wenn möglich, bekannte Elastizitätseigenschaften von Komponenten der zu untersuchenden Probe als interner Standard genutzt. Sind die Eigenschaften der Compoundkomponenten nicht bekannt, werden die mittels AFM bestimmten Frequenzverschiebungen und die durch DMA ermittelten E' -Moduli der Kautschuke NR (Defo 1000), BR (Buna CB 24) und SBR (VSL 4525-0 HM) zur Kalibration herangezogen. Zusätzlich wird die Probenuntersuchung mit der Messung von Polycarbonat als externer Standard ergänzt. Hier wird die gemessene AFM-Frequenzverschiebung und der aus der Ultraschalluntersuchung bekannte Elastizitätsmodul als Referenz genutzt. Für die Kalibrationsfunktion werden vor jeder Untersuchung auf Basis des allgemein gültigen Kontaktmodells von Sneddon die materialspezifische Konstante α sowie der Geometrieparameter des Indenters m bestimmt.

Insbesondere die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren sind stark abhängig von der Messfrequenz und -temperatur. Zugrunde liegt das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. In Bezug auf einen Referenzwert korrelieren die Verhaltensarten von Polymerketten bei hohen Temperaturen mit denen bei niedrigeren Frequenzen. Die hohe Beweglichkeit der Kettensegmente mindert den Elastizitätsmodul und Energieverlust. Im Gegenzug dämpft eine

niedrige Temperatur sowie eine hohe Frequenz die Beweglichkeit der Moleküle. Das Relaxationsvermögen der Kettensegmente wird eingeschränkt, sodass Elastizitätsmodul und Loss Tangens steigen. Die Moleküle zeigen ein charakteristisches Verhalten für den Bereich des Glasübergangs.

In temperatur- und frequenzabhängigen Messungen wird die Kettendynamik des Butadien- und Naturkautschuks in dieser Arbeit dargestellt. Der Wechsel der Bildkontraste bei Frequenz-Temperatur-Verhältnissen von ~ 600 kHz und Raumtemperatur oder ~ 1800 kHz und ~ 50 °C ist auf die Änderung des mechanischen Verhaltens durch die molekularen Strukturen zurückzuführen. Die Auswertung und Interpretation der AFM-Aufnahmen werden gestützt durch die Erstellung von mechanischen Verteilungskurven. Durch die Entfaltung dieser Histogramme mit Hilfe von Gauss- oder exponentiell modifizierten Gaussfunktionen können die Eigenschaften den einzelnen Komponenten eines Compounds zugeordnet werden.

Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht die Visualisierung des Bound Rubbers als stabile nanoskopische Phasengrenzfläche, die die mechanischen Eigenschaften von rußgefüllten Kautschukcompounds modifiziert. Anerkannte mechanische Messtechniken, wie die dynamisch-mechanische Analyse, sind begrenzt auf die Charakterisierung von Reinkomponente oder eines gesamten Compoundsystems. Mit der Anwendung der amplituden- und frequenzmodulierten Technik werden die Energieeigenschaften einzelner Komponenten innerhalb eines komplexen Systems betrachtet und viskoelastische Eigenschaften, wie der Loss Tangens, als Quotient des dynamischen Verlust- und Speichermoduls, quantifiziert. Zusätzlich werden bisher unzugängliche Systeme wie vulkanisierte Kautschuke messbar.

Eine gute Übereinstimmung zeigt die Korrelation der Bound Rubber-Dimensionen, bestimmt durch die konventionelle Lösungsextraktion und der Bildanalyse der Loss Tangens-Aufnahmen. Mit Berücksichtigung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips, unterstützt diese Technik die Entwicklung und Optimierung der Kautschuk- und Reifenindustrie durch die Charakterisierung der Bound Rubber-Phase und den mechanischen Eigenschaften einzelner Bestandteile eines gefüllten Kautschukcompounds.

Die Studie mit variierten Rußtypen stellt den Einfluss der Partikeloberflächenaktivität auf die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung eines Compounds dar. Es wird gezeigt, dass insbesondere die funktionellen Gruppen der Partikeloberfläche auf die Kinetik der füllstoffumhüllenden Polymerketten einwirken. Je aktiver die Oberfläche, desto stabiler ist das BdR-Netzwerk innerhalb der Polymerphasen. Die Art und Menge des Füllstoffs sind somit entscheidend für die Eignung und Anwendung von Hochleistungskautschuken.

In der Praxis sind Kautschukcompounds in Form von Autoreifen durch die Walkarbeit meist höheren Temperaturen ausgesetzt. Eine wichtige Folgestudie wäre daher die Untersuchung des mechanischen Verhaltens der einzelnen Compoundkomponenten unter Einsatzbedingungen wie beispielsweise bei höheren Lauffrequenzen eines Reifens. Dies setzt mit Berücksichtigung der entgegenwirkenden Messfrequenz ein Aufheizen der Compounds über 100 °C voraus.

Neben Ruß wird in der Reifenindustrie immer häufiger Silikat als Füllstoff eingesetzt, da diese Mischungen unter anderem verbesserte Abriebs- und Rissfestigkeiten sowie Reboundeigenschaften aufweisen.

Ein entscheidender Unterschied zwischen den Füllstoffen Silikat und Ruß liegt in der Beschaffenheit der Partikeloberfläche. Die Silikatoberfläche verfügt über unpolare Siloxan- und polare Silanolgruppen, wodurch einerseits starke Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen, andererseits kovalente Bindungen zwischen Partikeloberflächen und Polymermolekülen entstehen. Die quantitative Rasterkraftmikroskopie könnte über den Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und den makroskopische gemessenen Eigenschaften Aufschluss liefern.

Darüber hinaus ist die Technik auch für die Untersuchung weitere Polymersysteme nutzbar. Da sich deren Moleküle bei Raumtemperatur häufig im Zustand einer unterkühlten Schmelze befinden und wenig frequenz- und temperaturabhängig sind, lassen sich die mechanischen Eigenschaften unter anwendungsähnlichen Bedingungen betrachten.

8 Conclusion

In many cases the common characterization of rubber compounds with microscopic techniques such as optical microscopy or transmission electron microscopy reaches its limits because of poor resolution or the inability to differentiate individual rubber types. In contrast the atomic force microscopy offers observations of various compound ingredients as well as the mixing performance to investigate the structural property relationships.

In addition to the topography, the phase contrast of the intermittent contact mode allows the mapping of the surface roughness and the distribution of polymer compounds with a high local resolution. Unfortunately the evaluation of the phase shift is more complex since it results from a combination of elasticity and adhesion forces.

The development of the amplitude and frequency modulated technique enables the separation of the viscoelastic properties into the elastic and energy dispersive characteristics. Due to the high cantilever oscillation the examinations are performed in a high frequency range of kHz to MHz. The resonance frequency of the cantilever is evaluated to determine the loss tangent while the elastic modulus is ascertained with the help of the first harmonic oscillation. The loss tangent presents a dimensionless ratio value of the loss shears modulus, G'' and the storage shear modulus, G' . The loss modulus is proportional to the dissipated energy during the deformation process. The storage modulus is related to the stored elastic energy. Established methods such as nanoindentation, ultrasonic spectroscopy and dynamic-mechanical analysis are used to develop a calibration function of the material elasticity. The function is based on the contact model of Sneddon as well as on the time-temperature-superposition principle.

The dynamic of rubber chains are examined via temperature and frequency dependent investigations. The observed inversion of image contrasts at certain temperature frequency ratios can be attributed to a change of the mechanical behavior.

Using the amplitude-modulated loss tangent contrast, the visualization and quantification of the discussed bound rubber layer around carbon black agglomerates becomes possible. The evaluation of this interphase thickness enables a differentiation of cured and uncured rubber blends in contrast to the pure systems. The mechanical loss tangent works well with the standard techniques like dynamic-mechanical analysis or ultrasonic measurements. Since the layer thickness could prove a strong correlation between the results of the conventional extraction experiment, this method presents a prospective alternative to extensive quantitative investigations. Furthermore, previously inaccessible systems like cured rubber compounds become measurable.

The influence of the particle surface activity on the polymer-filler interaction is studied by observing rubber compounds with different types of carbon black. It is shown that the functional groups of the particle surface especially affect the mobility of the polymer chains. The higher the surface activity the more stable the bound rubber network within the polymer phase.

Quantitative atomic force microscopy supports the development as well as the optimization of rubber compounds for tire technology by characterizing the mechanical properties of single components. Consequently, the knowledge of these studies should be expanded with investigations at operating temperature. Since silicate is more and more used as a filler component, the effect of this particle type should be determined. Furthermore, this technique can be employed to examine thermoplastic polymers.

Literaturverzeichnis

- [1] S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes und J. W. M. Noordermeer, Morphology of silica reinforced natural rubber: The effect of silane coupling agent, Am Chem Soc, 2013.
- [2] C. Wrana und V. Härtel, Dynamic mechanical analysis of filled elastomers, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2008.
- [3] C. Wrana, C. Fischer und V. Härtel, Dynamische Messungen an gefüllten Elastomersystemen bei mono- und bimodaler sinusförmiger Anregung, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2003.
- [4] S. N. W. M.-H. Magonov, Surface analysis with STM and AFM, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [5] R. Garcia und R. Proksch, Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy, European Polymer Journal, 2013, pp. 1897-1906.
- [6] D. Gabriel, Anwendung der qualitativen und quantitativen Rasterkraftmikroskopie auf Kautschuk-Ruß-Systeme, Masterthesis, Hochschule Niederrhein, 2012.
- [7] W. Gohl und K. H. Spies, Elastomere: Dichte- und Konstruktionswerkstoffe, Expert Verlag, 2003.
- [8] M. Graf, Polarmodifikation von Butadienkautschuk mit Polyethylenglykol, Dissertation, Universität Bayreuth, 2002.
- [9] F. Röthemeyer und F. Sommer, Kautschuk Technologie: Werkstoffe-Verarbeitung-Produkte, Carl Hanser Verlag, 2006.
- [10] Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e.V., Branchenberichte - Die Kautschukindustrie, 2006-2015.
- [11] W. Grellmann und S. Seidle, Kunststoffprüfung, Carl Hanser Verlag, 2011.
- [12] R. Strey, Gummielastizität - Versuche im physikalisch-chemischen Praktikum, Universität zu Köln, 2009.
- [13] G. W. Ehrenstein, Polymer Werkstoffe, Struktur, Eigenschaften, Anwendung, Carl Hanser Verlag, 2011.
- [14] L. Delineau, Dynamik der Spitze-Probe Wechselwirkung bei der Rasterkraftmikroskopie an Elastomeren, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2001.
- [15] LANXESS Deutschland GmbH, Hintergrundinformation Kautschuk-Zahlen und Fakten, 2009.
- [16] International Rubber Study Group, Statistical Summary of World Rubber Situation, 2013-2014.
- [17] LANXESS Deutschland GmbH, Green Mobility, 2012.
- [18] European Tyre and Rubber Manufacturers Association, ETRMA Statistics Report, 2014.
- [19] T. Scholl, W. Obrecht, W. Braunbach, E. Giebeler, M. Grüm, A. Müller und G. M., Polyether/Diolefin-Kautschuke enthaltende Kautschukmischungen und deren Verwendung zur Herstellung von insbesondere rollwiderstandssarmen Reifen, Patent, 2002.

- [20] J. L. Leblanc, Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Prog Polym Sci*, 2002, pp. 627-687.
- [21] S. Mihara, Reactive processing of silica-reinforced tire, Dissertation, University of Twente, 2009.
- [22] H. Darmstadt, N. Z. Cao, D. M. Pantea, C. Roy, L. Sümmchen, U. Roland, J. B. Donnet, T. K. Wang, C. H. Peng und P. J. Donnelly, Surface activity and chemistry of thermal carbon blacks, *Rubber Chem Technol*, 2000, pp. 293-309.
- [23] J. T. Byers und M. Wagner, Fillers, *Rubber Technol*, 1987, pp. 59-104.
- [24] G. Fagerund, Determination of specific surface by the BET method, *Matériaux et Construction*, 1973.
- [25] A. Kastner, Dielektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere, Dissertation, Universität Darmstadt, 2002.
- [26] F. Lyon und K. A. Burgess, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering-Carbon*, Wiley, 1985.
- [27] H. Darmstadt, C. Roy, S. Kalliagioune und H. Cormier, Surface energy of commercial and pyrolytic carbon black by inverse gas chromatography, *Rubber Chem Technol*, 1997, pp. 759-768.
- [28] M. Karabela und I. Sideridou, Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size, *Dent Mater*, 2011, pp. 825-835.
- [29] H. Le, S. Ilich, E. Hamann, M. Keller und H.-J. Radusch, Effect of curing additives on the dispersion kinetics of carbon black in rubber compounds, *Rubber Chem Technol*, 2011, pp. 415-424.
- [30] K. T. Paul, S. Pabi, K. Chakraborty und G. Nando, Nanostructured fly ash-styrene butadiene rubber hybrid nanocomposites, *Polym Compo*, 2008, pp. 1647-1656.
- [31] P. Rybiński, G. Janowska und L. Ślusarski, Influence of cryogenic modification of silica on thermal properties and flammability of cross-linked nitrile rubber, *J Therm Anal Calorim*, 2010, pp. 665-670.
- [32] P. Mélé, S. Marceau, D. Brown, Y. de Puydt und N. D. Albérola, Reinforcement effects in fractal-structure-filled rubber, *Polymer*, 2002, pp. 5577-5586.
- [33] H. Le, K. Oßwald, S. Ilisch und H.-J. Radusch, Model for pre-estimation of filler localization in rubber blends at equilibrium state, *J Mater Sci*, 2011, pp. 4270-4281.
- [34] H. Le, K. Oßwald, S. Wießner, A. Das, K.-W. Stöckelhuber, R. Boldt, G. Gupta, G. Heinrich und H.-J. Radusch, Location of dispersing agent in rubber nanocomposites during mixing process, *Polymer*, 2013, pp. 7009-7021.
- [35] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters*, 1982, pp. 57-61.
- [36] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 1986, pp. 930-933.
- [37] Z. Zhang, P. Hammel und P. Wigen, Observation of Ferromagnetic Resonance in a Microscopic Sample using Magnetic Resonance Force Microscopy, *Applied Physical Letters*, 1996, pp. 2005-2007.
- [38] A. Striegler, B. Köhler, B. Bendjus und N. Meyendorf, Hochaufgelöste Visualisierung

- verborgener Strukturen mit akustisch angeregter Rasterkraftmikroskopie, Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung e.V., 2009.
- [39] A. Schirmeisen, Rastersondenmikroskopie, Center for Nanotechnology, Universität Münster, 2010.
 - [40] M. Reiniger, Rasterkraftmikroskopie an dünnen organischen und metall/organischen Schichten auf Siliziumoxid, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2001.
 - [41] B. Anczykowski, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur dynamischen Rasterkraftmikroskopie, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1998.
 - [42] P. J. James, M. Antognozzi, J. Tamayo, T. McMaster, J. M. Newton und M. Miles, Interpretation of Contrast in Tapping Mode AFM and Shear Force Microscopy. A Study of Nafion, Langmuir, 2001, pp. 349-360.
 - [43] C. Loppacher, Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie mit digitalem Phasenregelkreis, Dissertation, Universität Basel, 2000.
 - [44] S. Sadewasser und C. Barth, Electric force microscopy (EFM) and kelvin probe force microscopy (KPFM), Characterization of Materials, 2011.
 - [45] RWTH Aachen, Praktikumsvorschrift: Rasterkraftmikroskopie, Physikalisches Institut, 2013.
 - [46] D. Drechsler, Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zu materialspezifischen Eigenschaften von Polymeren und ihren Blendsystemen, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1998.
 - [47] H.-J. Butt, B. Cappella und M. Kappl, Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, Surf Sci Rep, 2005, pp. 1-159.
 - [48] H. Hertz, Über die Berührung fester elastischer Körper, Journal für die reine und angewandte Mathematik, 1882, pp. 156-171.
 - [49] D. Krüger, Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe und Kontrastentstehung beim Rasterkraftmikroskop, Diplomarbeit, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1995.
 - [50] I. N. Sneddon, The relation between load and penetration in axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile, Int J Eng Sci, 1965, pp. 47-57.
 - [51] M. Göken, Nanostruktur, Grenzflächen und lokale mechanische Eigenschaften moderner metallischer Werkstoffe, Der Andere Verlag, 2002.
 - [52] R. Proksch, Opportunities, challenges and frontiers in nanomechanical measurements with AFM - Part I: Introductions an innovations in high speed, quantitative nanomechanical imaging, Asylum Research, Oxford Instruments Company, 2012.
 - [53] J. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid und V. B. Elings, Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy, Applied Physical Letters, 1998, pp. 2613-2615.
 - [54] R. Garcia, J. Tamayo und A. San Paulo, Phase Contrast and Surface Energy Hysteresis in Tapping Mode Scanning Force Microscopy, Surface and Interface Analysis, 1999, pp. 312-316.
 - [55] M. R. VanLandingham, J. S. Villarrubia, W. F. Guthrie and G. F. Meyers, Nanoindentation

- of polymers: an overview, vol. 167, 2001, pp. 15-44.
- [56] K. Durst and M. Göken, Nanoindentierung-Eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften, Sonderband der praktischen Metallographie, 2004, pp. 319-328.
- [57] S. Roche, S. Pavan, J. Loubet, P. Barbeau und B. Magny, Influence of substrate characteristics on the scratch and indentation properties of UV-cured clearcoats, Progress in Organic Coatings, 2003.
- [58] S. Tadjbakhsh, Entwicklung eines Ultraschallreflexionsverfahrens zu Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von amorphen und teilkristallinen Polymerfilmen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 1998.
- [59] H. Reetz, Artikulatorische und akustische Phonetik, Wissenschaftlicher Verlag, 2003.
- [60] W. P. Mason, W. O. Baker, H. J. McScimin und J. H. Heiss, Measurements of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies, Physical Review, 1949, p. 936.
- [61] 3B Scientific (R) Physics Experiments, Bestimmung der Schallgeschwindigkeit für Longitudinal- und Transversalwellen in Festkörpern, 2008.
- [62] C. Wrana, Introduction to Polymer Physics, LANXESS Deutschland GmbH, 2009.
- [63] A. Bormann, Elastomerringe zur Schwingungsberuhigung in der Rotordynamik - Theorie, Messungen und optimierte Auslegung, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2005.
- [64] J. Böhm, Der Payne-Effekt: Interpretation und Anwendung in einem neuen Materialgesetz für Elastomere, Dissertation, Universität Regensburg, 2001.
- [65] T. Naumann, Beitrag zur Beschreibung des mechanischen Langzeitdeformationsverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2012.
- [66] M. Keuerleber, Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Kunststoffen bei hohen Dehnraten am Beispiel von PP, Dissertation, Universität Stuttgart, 2006.
- [67] R. Vogt, Untersuchung und Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Polyethylenschmelzen im konventionellen kHz und MHz Frequenzbereich, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2011.
- [68] C. Meyer, B. Abele, F. Soergel, W. Pechhold und H. Laqua, Erste Messungen der viskoelastischen Eigenschaften von humanen Linsenkernen verschiedenen Alters mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA), Kongress der DGII, Springer Verlag, 1997.
- [69] D. W. Van Krevelen und P. J. Hoftyzer, Properties of polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- [70] J. Kunz, Die Querkontraktionszahl in der Konstruktionspraxis, KunststoffXtra, 2011.
- [71] J. Kroll, T. Alshuth und R. H. Schuster, Dynamische Moduli von Elastomeren in Ultraschall und Dynamisch-mechanischer Analyse, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2006, pp. 184-189.
- [72] S. Eckert-Kastner, T. Alshuth und R. H. Schuster, Untersuchung der dynamischen Hochfrequenzeigenschaften von Elastomeren mit Hilfe eines Ultraschallspetrometers, KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2004, pp. 423-429.

- [73] J. Dealy und D. Plazek, Time-temperature superposition, *Rheol Bulletin*, 2009, pp. 16-31.
- [74] K. Akabori, K. Tanaha, N. Satomi, T. Nagamura, A. Takahara und T. Kaijyama, Effects of static and dynamic forces on surface viscoelastic response of polymer films in scanning viscoelasticity microscopy, *Polymer J*, 2007, pp. 684-689.
- [75] K. Tanaka, A. Takahara und T. Kaijyama, Rheological analysis of surface relaxation process of monodisperse polystyrene films, *Macromolecules*, 2000, p. 7588–7593.
- [76] G. Bar, M. Ganter, R. Brandsch, L. Delineau und M.-H. Whangbo, Examination of Butadiene/Styrene-co-butadiene Rubber Blends by Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Importance of the Indentation Depth and Reduced Tip-sample energy dissipation in tapping mode atomic force microscopy study of elastomers, *Langmuir*, 2000, p. 5702–5711.
- [77] G. Bar, L. Delineau, R. Brandsch, M. Bruch und M.-H. Whangbo, Importance of the indentation depth in tapping-mode atomic force microscopy study of compliant materials, *Appl Phys Lett*, 1999, pp. 4198-4200.
- [78] W. Hellerich, G. Harsch und E. Baur, *Werkstoff-Führer Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag, 2010.
- [79] A. Vidal und J. B. Donnet, Surface properties of fillers and interactions with elastomers, *Prog Colloid Polym Sci*, 1987, pp. 201-212.
- [80] T. A. Vilgis, G. Heinrich und M. Klüppel, *Reinforcement of polymer nano-composites*, Cambridge University Press, 2009.
- [81] J. L. Leblanc, A multiparametric approach of the nonlinear viscoelasticity of rubber materials, Bd. 264, *Adv Polym Sci*, 2014, pp. 273-300.
- [82] A. Kato, Y. Ikeda, R. Tsush, Y. Kokubo und N. Kojima, A new approach to visualizing the carbon black/natural rubber interaction layer in carbon black-filled natural rubber vulcanizates and to elucidating the dependence of mechanical properties on quantitative parameters, *Colloid Polym Sci*, 2013, p. 2101–2110.
- [83] A. Kato, M. Nishioka, Y. Sato, E. Nagano, R. Yamashita, N. Kimura und T. Taguchi, Studies on bound rubber of CB before/after vulcanization of isoprene rubber, *Rubber Chem Technol*, 2014, pp. 471-485.
- [84] S.-P. Rwei, F.-H. Ku und K.-C. Cheng, Dispersion of carbon black in a continuous phase: Electrical, rheological, and morphological studies, *Colloid Polym Sci*, 2002, pp. 1110-1115.
- [85] Kepas-Suwara, A., Tun Abdul Razak Research Centre, UK, Loss tangent and stiffness mapping of NR/BR blends using AFM, *Tire Technology Conference*, 2015.
- [86] T. Kaule, Y. Zhang, S. Emmerling, S. Pihan, R. Foerch, J. Gutmann, H. Butt, R. Berger, U. Duering und A. Knoll, Nanoscale thermomechanics of wear-resilient polymeric bilayer systems, *ACS Nano*, 2013, pp. 748-759.
- [87] E. Bonaccorso, B. Cappella und K. Graf, Local mechanical properties of plasma treated polystyrene surface, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, pp. 17918-17924.
- [88] U. Rabe, S. Hirsekorn, A. Kumar, K. Geng und W. Arnold, Abbildung und Messung elastischer Materialeigenschaften in polykristallinen Metallen mit hoher Ortsauflösung

- mittels Ultraschallkraftmikroskopie, DGZfP, 2009.
- [89] M. Prasad, M. Kopycinska, U. Rabe und W. Arnold, Measurements of Young's modulus of clay minerals using atomic force acoustic microscopy, *Geophysical Research Letters*, 2002, pp. 1172, 13-1-13-4.
- [90] M. Qu, F. Deng, S. M. Kalkhoran, A. Gouldstone, A. Robisson und K. J. Van Vliet, Nanoscale visualization and multiscale mechanical implications of bound rubber interphase in rubber-carbon black nanocomposites, *Soft Matter*, 2011, pp. 1066-1077.
- [91] D. Gabriel, A. Karbach, D. Drechsler, J. Gutmann, K. Graf und S. Kheirandish, Bound rubber morphology and loss tangent properties of carbon-black-filled rubber compounds, *Colloid Polym Sci*, 2016, pp. 501-511.
- [92] J. B. Donnet, R. C. Bansal und M. J. Wang, *Carbon Black-Science and technology*, Marcel Dekker, Inc., 1993.
- [93] IARC Monographs, *Carbon Black*, 2010, pp. 43-191.
- [94] K. Wilmanski, A few remarks on Biot's model and linear acoustics of poroelastics saturated materials, *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 2006, pp. 509-536.
- [95] A. Baddeley und E. B. Vedel Jensen, *Stereology-sampling in three dimensions*, Research Report, University of Aarhus, 2002.
- [96] R. Heilbronner, *How to derive size distributions of particles from size distributions of sectional areas*, Research Report, 2002.
- [97] C. Bocker, S. Bhattacharyya, T. Höche und C. Rüsel, Size distribution of BaF₂ nanocrystallites in transparent glass ceramics, *Acta Materialia*, 2009, pp. 5956-5963.
- [98] M.-J. Wang, S. X. Lu und K. Mahmud, Carbon-silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber. Part VI. Time-temperature superposition of dynamic properties of carbon-silica dual phase filler-filled vulcanizates, *Rubber Division of American Chemical Society*, 1998.
- [99] M. Wenzel, *Spannungsbildung und Relaxationsverhalten bei der Aushärtung von Epoxidharzen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2005.
- [100] P. J. M. Ghosh, V. Venkatasubramanian und K. A. Walker, Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model, *Rubber Chem Technol*, 2003, pp. 592-693.
- [101] C. Wrana, *Bestimmung der Glastemperatur mittels dynamisch-mechanischer Analyse*, Polymer Testing, LANXESS Deutschland GmbH, 2002.
- [102] C. Wrana, U. Eisele und S. Kelbch, Measurement and molecular modeling of rolling resistance in tire treads, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2000.
- [103] M. Müller und R. Schuster, *Supramolekulare Organisation in Elastormischungen und ihre mechanischen Konsequenzen*, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., 2000, pp. 9-11.
- [104] K. Lan und J. W. Jorgenson, A hybrid of exponential and gaussian functions as a simple model of asymmetric chromatographic peaks, *J Chromatogr A*, 2001, pp. 1-13.
- [105] E. Grushka, Characterization of exponentially modified Gaussian peaks in chromatography, *Anal Chem*, 1972, pp. 1733-1738.
- [106] Z. H. Li, Z. J. und C. S. J., Effects of carbon blacks with various structures on

- vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber, *Exp Polym Lett*, 2008, p. 695–704.
- [107] O. A. Al-Hartomy, F. Al-Solamy, A.-G. a., N. Dishovsky, M. Ivanov, M. Mihaylov und F. El-Tantawy, Influence of carbon black structure and specific surface area on the mechanical and dielectric properties of filled rubber composites, *Int J Polym Sci*, 2011, pp. 1-8.
- [108] M. Müller, Einflussgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe, Dissertation, Universität Hannover, 2002.
- [109] C. Uhl, Entwicklung und Charakterisierung von Elastomerkompositen auf Basis neuerer mikro- und nanoskaliger Füllstoffe, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2007.

Abkürzungsverzeichnis

AFAM	Arkustische Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Acoustic Microscopy)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy)
Al	Aluminium
AMFM-AFM	Amplituden- und Frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie (engl. Amplitude and Frequency Modulated Atomic Force Microscopy)
BdR	Bound Rubber
BR	Butadien-Kautschuk
CB	Ruß (engl. Carbon Black)
Cu	Kupfer
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DRS	Dielektrische Relaxationsspektroskopie (engl. Dielectric Relaxation Spectroscopy)
ECD	Durchmesser des glächengleichen Kreises (engl. equivalent circle diameter)
In	Indium
LDPE	Low-Density Polyethylen
LIM	Lichtmikroskopie
MFM	Magnetkraftmikroskopie (engl. Magnetic Force Microscopy)
NR	Naturkautschuk
OMEC	Online-Messung der elektrischen Leitfähigkeit (engl. Online-Measured Electrical Conductance)
Pb	Blei
PC	Polycarbonat
phr	engl. parts per hundred rubber
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAN	Styrolacrylnitril
SAXS	Röntgen-Kleinwinkelstreuung (engl. Small Angle X-Ray Scattering)
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid (Quarz)
SPM	Rastersondenmikroskopie (engl. Scanning Probe Microscopy)

STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunneling Microscopy)
$\tan \delta$	Verlustfaktor (engl. Loss Tangent)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
US	Ultraschallspektroskopie

Publikationen

D. Gabriel

Rasterkraftmikroskopie – Schmelz- und Abkühlverhalten von Polymerblends

9. Kundenforum der Kunststoff-Analytik, Leverkusen, 2016, Vortrag

D. Gabriel, A. Karbach, D. Drechsler, J. Gutmann, K. Graf, S. Kheirandish

Bound rubber morphology and loss tangent properties of carbon-black-filled rubber compounds

Colloid and Polymer Science, 2016, 501-511

D. Gabriel

Rasterkraftmikroskopie von Polymerblends – Morphologie und mechanische Eigenschaften

8. Kundenforum der Kunststoff-Analytik, Leverkusen, 2015, Vortrag

D. Drechsler, D. Gabriel, A. Karbach

Morphology and mechanical properties of bound rubber

Tire Technology International, Köln 2015, Vortrag

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Quantitative Rasterkraftmikroskopie von Kautschuksystemen “

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe und, dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Oktober 2016

Dina Gabriel

Danksagung

Mein persönlicher Dank gilt denjenigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere:

- ✧ Herrn Prof. J. S. Gutmann, Herrn Prof. C. Mayer und Herrn Prof. K. Graf für die wissenschaftliche Betreuung und Förderung der Promotion
- ✧ Herrn Dr. A. Karbach für die fachliche Betreuung dieses spannenden Themas sowie seine stetige Unterstützung und Motivation über die Grenzen der Arbeit hinaus
- ✧ Frau Dr. D. Drechsler für die wertvollen Hilfestellungen und anregenden Diskussionen, die maßgeblich zu den gewonnenen Erkenntnissen beigetragen haben
- ✧ der Currenta GmbH & Co. OHG für die Förderung meiner Arbeit und besonders allen Kollegen des Labors der Oberflächen- und Festkörperanalytik für die zahlreichen Hinweise und informativen Gespräche
- ✧ Herrn A. Lucassen, Frau Dr. H. Kloppenburg, Herrn Dr. S. Kheirandish, Herrn Dr. T. Pesch und Herrn Dr. T. Groß der Arlanxeo Deutschland AG für das große Interesse an diesem Thema, die Bereitstellung der Proben und die Durchführung der dynamisch-mechanischen Analysen
- ✧ Herrn C. Beer sowie Herrn Dr. J. Schweer für die chemische Untersuchung der Kautschukproben
- ✧ Herrn T. Feller sowie Herrn Dr. D. Dijkstra der Covestro Deutschland AG für die Hilfestellung bei den ultraschallspektroskopischen Messungen
- ✧ Herrn F. Freiss, Herrn F. Johann und Herrn Dr. R. Proksch der Oxford Instruments Company Asylum Research für die Optimierung der rasterkraftmikroskopischen Analysesoftware
- ✧ sowie meiner Familie für ihre Unterstützung, ihr großes Vertrauen und ihre unendliche Geduld